

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
Mitsuyoshi ICHIHASHI et al.	)	Group Art Unit: Unassigned
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
Filed: July 6, 2001	)	
For: LIQUID CRYSTAL COMPOSITION	)	
COMPRISING...	)	
	)	
	)	
	)	
	)	



#2  
J.G.  
9-14-01

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Nos. 2000-205709; 2000-205710 and 2000-220963  
Filed: July 6, 2000; July 6, 2000 and 21, 2000 respectively.

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: July 6, 2001

By:

Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

J1040 U.S. PTO  
09/899031  
07/06/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 7月 6日

出願番号  
Application Number:

特願2000-205709

出願人  
Applicant(s):

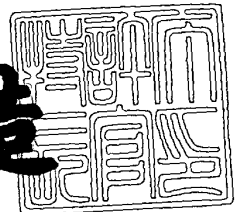
富士写真フイルム株式会社

2001年 3月16日

特許  
Con.  
Patent

官

及川耕造



出証番号 出証特2001-3019348

【書類名】 特許願

【整理番号】 879784

【提出日】 平成12年 7月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/1337

【発明の名称】 液晶配向促進剤、液晶組成物および光学異方性素子

【請求項の数】 14

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 市橋 光芳

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 河田 憲

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 竹内 寛

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100074675

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 柳川 泰男

    【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 055435

特 2000-205709

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

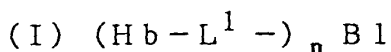
要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶配向促進剤、液晶組成物および光学異方性素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式（I）で表される化合物からなる液晶配向促進剤：



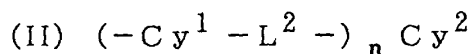
【式中、Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基または炭素原子数が6乃至40の脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基であり； $L^1$ は、単結合または二価の連結基であり；nは、2乃至12の整数であり；そして、B1は、少なくとも三つの環状構造を含む排除体積効果を有するn価の基である】。

【請求項2】 式（I）において、Hbが、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換脂肪族基である請求項1に記載の液晶配向促進剤。

【請求項3】 式（I）において、 $L^1$ が、単結合または一アルキレン基、一フッ素置換アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-SO_2-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基である請求項1に記載の液晶配向促進剤。

【請求項4】 式（I）において、nが、2乃至9の整数である請求項1に記載の液晶配向促進剤。

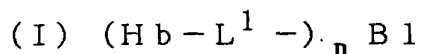
【請求項5】 式（I）において、B1が、下記式（II）で表されるn価の基である請求項1に記載の液晶配向促進剤。



【式中、 $Cy^1$ は、二価の環状基であり； $L^2$ は、単結合または一アルキレン基、一アルケニレン基、一アルキニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-SO_2-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基であり；nは、2乃至12の整数であり；そして、 $Cy^2$ は、n価の環状基である】。

【請求項6】  $Cy^1$  および  $Cy^2$  が、いずれも芳香族環または芳香族性複素環を有する環状基である請求項5に記載の液晶配向促進剤。

【請求項 7】 液晶性分子および下記式 (I) で表される液晶配向促進剤を含み、液晶配向促進剤の量が液晶性分子の量の 0.01 乃至 20 質量%であることを特徴とする液晶組成物：



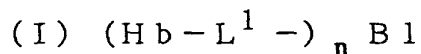
〔式中、Hb は、炭素原子数が 6 乃至 40 の脂肪族基または炭素原子数が 6 乃至 40 の脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基であり； $L^1$  は、単結合または二価の連結基であり；n は、2 乃至 12 の整数であり；そして、B1 は、少なくとも三つの環状構造を含む排除体積効果を有する n 価の基である〕。

【請求項 8】 液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子である請求項 7 記載の液晶組成物。

【請求項 9】 液晶性分子が、棒状液晶性分子である請求項 7 記載の液晶組成物。

【請求項 10】 液晶性分子が、重合性基を有する請求項 7 記載の液晶組成物。

【請求項 11】 液晶性分子から形成された液晶層と、液晶層の一方の側のみに配置された配向膜とを有する光学異方性素子であって、液晶層が、さらに下記式 (I) で表される液晶配向促進剤を 0.005 乃至 0.5 g/m<sup>2</sup> の範囲の量で含むことを特徴とする光学異方性素子：



〔式中、Hb は、炭素原子数が 6 乃至 40 の脂肪族基または炭素原子数が 6 乃至 40 の脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基であり； $L^1$  は、単結合または二価の連結基であり；n は、2 乃至 12 の整数であり；そして、B1 は、少なくとも三つの環状構造を含む排除体積効果を有する n 価の基である〕。

【請求項 12】 液晶性分子が 50 乃至 90 度の範囲の平均傾斜角で配向している請求項 11 記載の光学異方性素子。

【請求項 13】 液晶性分子が 0 乃至 50 度の範囲の平均傾斜角で配向している請求項 11 記載の光学異方性素子。

【請求項 14】 液晶性分子が、配向している状態のまま重合している請求項 11 記載の光学異方性素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶配向促進剤、液晶組成物および光学異方性素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。反射型液晶表示装置は、反射板、液晶セル、そして一枚の偏光板が、この順序で積層されている。

液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。棒状液晶性分子は、二枚の基板に、それぞれ設けられている配向膜によって配向させる。二枚の配向膜の間隙に棒状液晶性分子が注入された状態であるため、棒状液晶性分子の配向状態は二枚の配向膜によって比較的容易に制御することができる。

【0003】

液晶表示装置の視野角拡大、あるいは着色の解消を目的として、液晶セルと偏光板との間に、光学補償シート（位相差板）を配置する場合が多い。光学補償シートとしては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されている。最近では、延伸複屈折フィルムに代えて、透明支持体上に液晶性分子から形成した光学的異方性層を有する光学異方性素子を光学補償シートとして使用することも提案されている。

光学的異方性層は、液晶性分子を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。液晶性分子の配向状態は、透明支持体と光学的異方性層との間に設けられる一枚の配向膜によって配向させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一枚の配向膜では、液晶性分子を配向膜界面から空気界面まで均一に配向（モノドメイン配向）させることが難しい。液晶性分子が均一に配向していないと、ディスクリネーションによる光散乱が生じる。

本発明の目的は、液晶性分子の配向制御に有効な液晶配向促進剤を提供することである。

また、本発明の目的は、液晶性分子が容易に均一に配向する液晶組成物を提供することでもある。

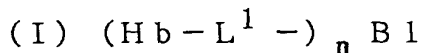
さらに、本発明の目的は、配向膜が設けられていない側でも、液晶性分子が均一に配向している光学異方性素子を提供することでもある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記（１）～（６）の液晶配向促進剤、下記（７）～（１０）の液晶組成物および下記（１１）～（１４）の光学異方性素子により達成された。

（１）下記式（Ⅰ）で表される化合物からなる液晶配向促進剤：



〔式中、Hbは、炭素原子数が６乃至４０の脂肪族基または炭素原子数が６乃至４０の脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基であり； $L^1$ は、単結合または二価の連結基であり；nは、２乃至１２の整数であり；そして、B1は、少なくとも三つの環状構造を含む排除体積効果を有するn価の基である〕。

【 0 0 0 6 】

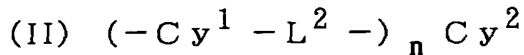
（２）式（Ⅰ）において、Hbが、炭素原子数が６乃至４０のフッ素置換脂肪族基である（１）に記載の液晶配向促進剤。

（３）式（Ⅰ）において、 $L^1$ が、単結合または－アルキレン基－、－フッ素置換アルキレン基－、－O－、－S－、－CO－、－NR－、－SO<sub>2</sub>－およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が１乃至３０のアルキル基である（１）に記載の液晶配向促進剤。

（４）式（Ⅰ）において、nが、２乃至９の整数である（１）に記載の液晶配向促進剤。

（５）式（Ⅰ）において、B1が、下記式（Ⅱ）で表されるn価の基である（１）に記載の液晶配向促進剤。





[式中、 $C y^1$  は、二価の環状基であり； $L^2$  は、単結合または－アルキレン基、－アルケニレン基、－アルキニレン基、－O－、－S－、－CO－、－NR－、－SO<sub>2</sub>－およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基であり；nは、2乃至12の整数であり；そして、 $C y^2$  は、n 価の環状基である]

(6)  $C y^1$  および  $C y^2$  が、いずれも芳香族環または芳香族性複素環を有する環状基である (5) に記載の液晶配向促進剤。

【0007】

(7) 液晶性分子および上記式 (I) で表される液晶配向促進剤を含み、液晶配向促進剤の量が液晶性分子の量の0.01乃至20質量%の量であることを特徴とする液晶組成物。

(8) 液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子である (7) に記載の液晶組成物。

(9) 液晶性分子が、棒状液晶性分子である (7) に記載の液晶組成物。

(10) 液晶性分子が、重合性基を有する (7) に記載の液晶組成物。

【0008】

(11) 液晶性分子から形成された液晶層と、液晶層の一方の側のみに配置された配向膜とを有する光学異方性素子であって、液晶層が、さらに上記式 (I) で表される液晶配向促進剤を0.005乃至0.5 g/m<sup>2</sup> の範囲の量で含むことを特徴とする光学異方性素子。

(12) 液晶性分子が50乃至90度の範囲の平均傾斜角で配向している (11) に記載の光学異方性素子。

(13) 液晶性分子が0乃至50度の範囲の平均傾斜角で配向している (11) に記載の光学異方性素子。

(14) 液晶性分子が、配向している状態のまま重合している (11) に記載の光学異方性素子。

【0009】

本明細書において、液晶性分子の平均傾斜角は、ディスコティック液晶性分子の場合、ディスコティック液晶性分子の円盤面と支持体の面（あるいは配向膜の面）との平均角度を意味する。また、棒状液晶性分子の場合、棒状液晶性分子の長軸方向と支持体の面（あるいは配向膜の面）との平均角度を意味する。

本明細書では、液晶性分子が50乃至90度の範囲の平均傾斜角で配向している状態を、液晶性分子が実質的に垂直に配向していると称する。また、液晶性分子が0乃至50度の範囲の平均傾斜角で配向している状態を、液晶性分子が水平に配向していると称する。

すなわち、本明細書における垂直配向とは、ディスコティック液晶性分子ではホモジニアス配向を意味し、棒状液晶性分子ではホメオトロピック配向を意味する。そして、本明細書における水平配向とは、ディスコティック液晶性分子ではホメオトロピック配向を意味し、棒状液晶性分子ではホモジニアス配向を意味する。

【0010】

【発明の効果】

液晶セルのように、二枚の配向膜の間に液晶性分子を注入する場合は、液晶性分子に自由界面（空気界面）は存在しない。二枚の配向膜があれば、液晶性分子の配向制御は比較的容易である。しかし、一枚の配向膜しか使用しない場合、液晶性分子の自由界面に様々な配向欠陥が生じる。自由界面には外部からの配向規制力が無く、そのような状態で液晶性分子を配向欠陥がない均一な配向状態とすることは非常に困難である。さらに、自由界面では、塗布溶剤の蒸発速度ムラや乾燥風のような外部からの影響が液晶性分子に及ぶため、配向欠陥が生じやすい。例えば、ディスコティック液晶性分子を垂直（ホモジニアス）に配向させようとすると、自由界面において、光軸の傾斜角は同じで、円盤面が逆方向に向き合う二種類の配向形態が混在する状態（デュアルドメイン配向）が認められた。

本発明者の研究の結果、前記式（I）で定義されるように疎水性基（Hb）と排除体積効果を有する基（Bl）とを連結した化合物は、液晶性分子、特に一枚の配向膜を用いた場合の空気界面側液晶性分子の配向状態を制御する機能を有することが判明した。

【0011】

式(I)で表される化合物は、液晶と混合して塗布した後に空気界面側に偏在することができる。空気界面側に偏在するためには、液晶と不相溶であること、すなわち液晶と相分離する必要がある。式(I)で表される化合物では、疎水性基(Hb)が機能して、液晶との相分離が起こる。なお、疎水性基(Hb)がフッ素置換脂肪族基であると、明確な相分離が起こる。

さらに、液晶の配向を促進するためには、比較的剛直で液晶の分子分極特性に近い性質を有する部分構造が必要である。排除体積効果を有する基(B1)は、そのような部分構造に該当する。

本発明者は、式(I)で表される化合物が空気界面近傍で、疎水性基(Hb)を空気側に向け、排除体積効果を有する基(B1)を液晶側に向けて存在していると推定している。排除体積効果を有する基(B1)は、少なくとも三つの環状構造を有している。少なくとも三つの環状構造は、全体として平面構造を形成する場合と、一部の環状構造が液晶側に杭のように突き出した構造を有する場合(例えば、少なくとも二つの環を、単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合により結合した構造を含む場合)とがある。

【0012】

環状構造が全体として平面構造を形成する場合、式(I)で表される化合物は棒状液晶に対して、水平配向効果を示す。環状構造が全体として平面構造を形成する場合、ディスコティック液晶に対しては、排除体積効果を有する基(B1)が親水性であるか疎水性であるかの違いに応じて、水平配向効果または垂直配向効果を示す。一部の環状構造が液晶側に杭のように突き出した構造を有する場合は、棒状液晶とディスコティック液晶の双方に対して、垂直配向効果を示す。

以上のように、液晶と式(I)で表される化合物との間の静電的な分子間の引力と排除体積効果による斥力を、化合物の分子構造、特に排除体積効果を有する基(B1)を変化させることで自由に制御することができる。すなわち、式(I)で表される化合物の種類を適切に選択することによって、空気界面側での液晶性分子の傾斜角を、液晶性分子の種類に限定されることなく、任意に制御できる。

従って、式(I)で表される化合物を液晶配向促進剤として用いると、配向膜

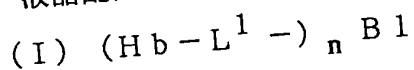
が設けられていない自由界面においても、液晶性分子を均一に配向させることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

[液晶配向促進剤]

液晶配向促進剤として、下記式(I)で表される化合物を用いる。



式(I)において、Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基または炭素原子数が6乃至40の脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基である。Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基であることが好ましく、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換脂肪族基または炭素原子数が6乃至40の分岐を有する脂肪族基であることがさらに好ましく、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アルキル基または炭素原子数が6乃至40の分岐を有するアルキル基であることが最も好ましい。

【0014】

脂肪族基は、環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、7乃至35であることが好ましく、8乃至30であることがより好ましく、9乃至25であることがさらに好ましく、10乃至20であることが最も好ましい。

脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基および置換アルケニル基が好ましく、アルキル基および置換アルキル基がさらに好ましい。

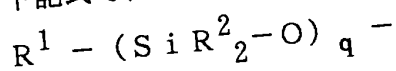
脂肪族基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、アルコキシ基、置換アルコキシ基(例えば、オリゴアルコキシ基)、アルケニルオキシ基(例、ビニルオキシ)、アシル基(例、アクリロイル、メタクリロイル)、アシルオキシ基(例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、スルファモイル、脂肪族置換スルファモイル基およびエポキシ基(例、エポキシエチル)が含まれる。置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がさらに好

ましい。

フッ素置換脂肪族基において、フッ素原子が脂肪族基の水素原子を置換している割合は、50乃至100%であることが好ましく、60乃至100%であることがより好ましく、70乃至100%であることがさらに好ましく、80乃至100%であることがさらにまた好ましく、85乃至100%であることが最も好ましい。

【0015】

脂肪族置換シロキサノキシ基の炭素原子数は、7乃至35であることが好ましく、8乃至30であることがより好ましく、9乃至25であることがさらに好ましく、10乃至20であることが最も好ましい。脂肪族置換シロキサノキシ基は、下記式で表される。



式中、 $R^1$  は、水素原子、ヒドロキシルまたは脂肪族基であり； $R^2$  は、水素原子、脂肪族基またはアルコキシ基であり；そして、 $q$  は、1乃至12の整数である。

上記脂肪族基は、環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることがさらにまた好ましい。

脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基および置換アルケニル基が好ましく、アルキル基および置換アルキル基がさらに好ましい。

脂肪族基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、アルコキシ基、置換アルコキシ基（例えば、オリゴアルコキシ基）、アルケニルオキシ基（例、ビニルオキシ）、アシル基（例、アクリロイル、メタクリロイル）、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、スルファモイル、脂肪族置換スルファモイル基およびエポキシ基（例、エポキシエチル）が含まれる。

上記アルコキシ基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることがさらにまた好ましい。

以下に、Hbの例を示す。

【0016】

- Hb1:  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-}$   
 Hb2:  $n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}\text{-}$   
 Hb3:  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH}(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$   
 Hb4:  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-}$   
 Hb5:  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-}$   
 Hb6:  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-}$   
 Hb7:  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{-}$   
 Hb8:  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{-}$   
 Hb9:  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{-CH}(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$   
 Hb10:  $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{-}$

【0017】

- Hb11:  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-}$   
 Hb12:  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \{\text{C}_3\text{H}_6 - \text{CH}(\text{CH}_3)\}_3 - \text{C}_2\text{H}_4 -$   
 Hb13:  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \{\text{C}_3\text{H}_6 - \text{CH}(\text{CH}_3)\}_2 - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH-CH}_2 -$   
 Hb14:  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-CH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$   
 Hb15:  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$   
 Hb16:  $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}(n\text{-C}_4\text{F}_9)\text{-CH}_2\text{-}$   
 Hb17:  $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{-CF}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$   
 Hb18:  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-}$   
 Hb19:  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}\}_6\text{-O-}$   
 Hb20:  $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_{16}\text{F}_{33})(\text{C}_2\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NH-C}_8\text{F}_{17})\text{-O-}$

## 【0018】

式 (I) において、 $L^1$  は、単結合または二価の連結基である。二価の連結基は、 $-\text{アルキレン基}-$ 、 $-\text{フッ素置換アルキレン基}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれることが好ましい。R は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 20 のアルキル基である。 $L^1$  は、 $-\text{アルキレン基}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることがさらに好ましい。R は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 20 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 15 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基であることが最も好ましい。

上記アルキレン基またはフッ素置換アルキレン基の炭素原子数は、1 乃至 40 であることが好ましく、1 乃至 30 であることがより好ましく、1 乃至 20 であることがさらに好ましく、1 乃至 15 であることがさらにまた好ましく、1 乃至 12 であることが最も好ましい。

以下に、 $L^1$  の例を示す。左側が H b に結合し、右側が B 1 に結合する。

## 【0019】

L 10 : 単結合

L 11 :  $-\text{O}-$

L 12 :  $-\text{O}-\text{CO}-$

L 13 :  $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CO}-$

L 14 :  $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$

L 15 :  $-\text{S}-$

L 16 :  $-\text{N}(\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$

L 17 :  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)-\text{SO}_2-$

L 18 :  $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\{\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\}_3-\text{O}-$

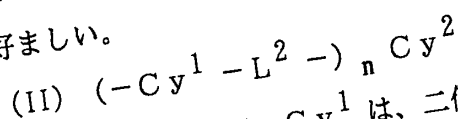
## 【0020】

式 (I) において、n は、2 乃至 12 の整数である。n は、2 乃至 9 の整数であることが好ましく、2 乃至 6 の整数であることがより好ましく、2、3 または

4であることがさらに好ましく、3または4であることが最も好ましい。

【0021】

式(I)において、B1は、少なくとも三つの環状構造を含む排除体積効果を有するn個の基である。B1は、下記式(II)で表されるn個の基であることが好ましい。



式(II)において、 $Cy^1$ は、二価の環状基である。 $Cy^1$ は、二価の芳香族基または二価の複素環基であることが好ましく、二価の芳香族基であることがさらに好ましい。

二価の芳香族基は、アリーレン基および置換アリーレン基を意味する。アリーレン基の例には、フェニレン、インデニレン、ナフチレン、フルオレニレン、フェナントレニレン、アントラセニレンおよびピレニレンが含まれる。フェニレンおよびナフチレンが好ましい。

置換アリーレン基の置換基の例には、脂肪族基、芳香族基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ)、アリーロキシ基(例、フェノキシ)、アリールアゾ基(例、フェニルアゾ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ)、アルキルアミノ基(例、メチルアミノ、プロピルアミノ)、アシル基(例、アセチル、プロパノイル、オクタノイル、ベンゾイル)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、カルボキシル、スルホ、カルバモイル、スルファモイルおよびウレイドが含まれる。

二価の芳香族基に、別の芳香族環が単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合を介して置換基として結合していると、前述したように特定の液晶配向促進機能を得られる。

また、 $Hb-L^1$ に相当する基を、置換基として有してもよい。

【0022】

二価の複素環基は、5員、6員または7員の複素環を有することが好ましい。5員環または6員環がさらに好ましく、6員環が最も好ましい。複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましい。



複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好ましい。

複素環の例には、フラン環、チオフエン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環およびトリアジン環が含まれる。

### 【0023】

複素環に、他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。縮合複素環の例には、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフエン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、クロメン環、クロマン環、イソクロマン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環およびプテリジン環が含まれる。

二価の複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、置換アリーレン基の置換基の例と同様である。

二価の複素環基は、複素原子（例えば、ピペリジン環の窒素原子）で、 $L^2$  または（ $L^2$  が単結合の場合）分子中心の環状基（ $Cy^2$ ）と結合してもよい。また、結合する複素原子がオニウム塩（例、オキソニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩）を形成してもよい。

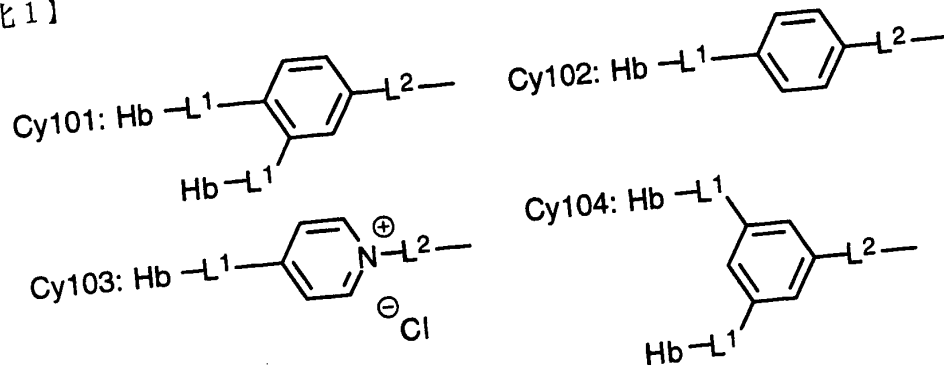
$Cy^1$  および後述する  $Cy^2$  の環状構造が、全体として平面構造を形成してもよい。環状構造が全体として平面構造（すなわち円盤状構造）を形成していると、前述したように特定の液晶配向促進機能が得られる。

以下に、 $Cy^1$  の例を示す。複数の  $Hb-L^1$  に相当する基が二価の芳香族

基または二価の複素環基に結合している場合、いずれかが式(II)で定義するHb-L<sup>1</sup> -であって、残りは二価の芳香族基または二価の複素環基の置換基である。

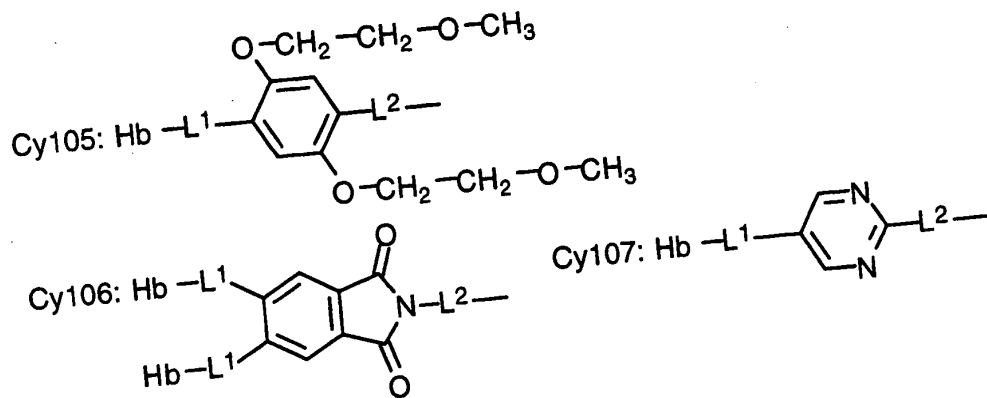
【0024】

【化1】



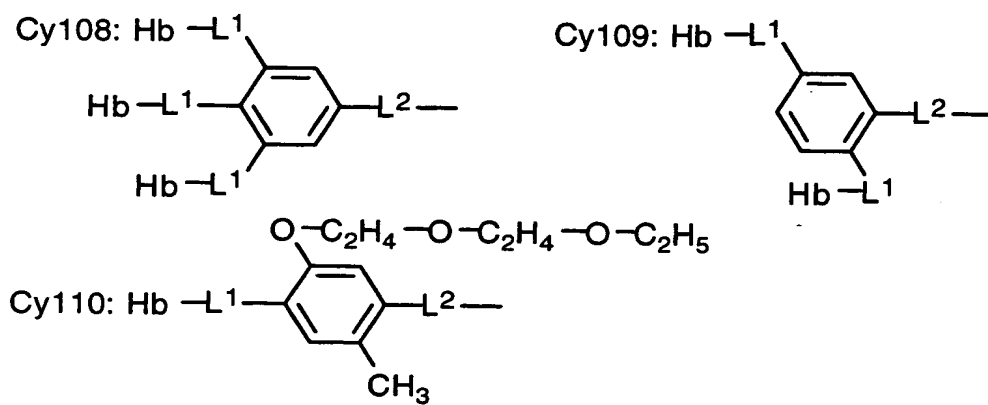
【0025】

【化2】



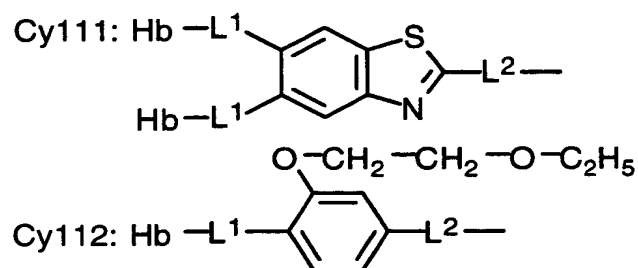
【0026】

【化 3】



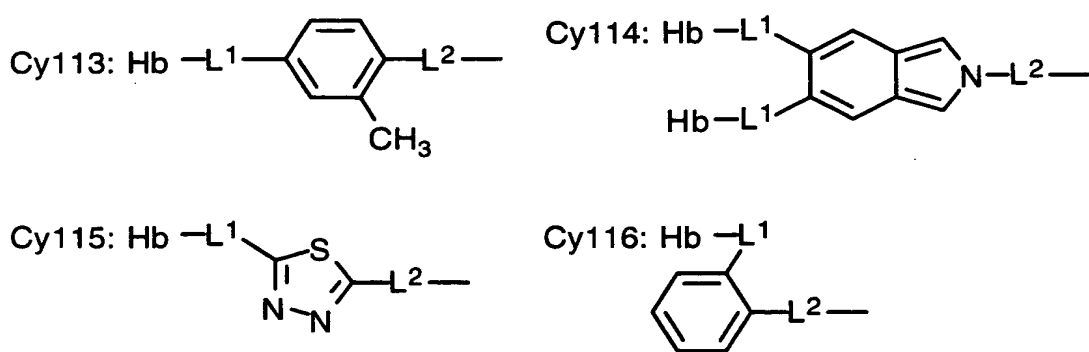
【0027】

【化 4】



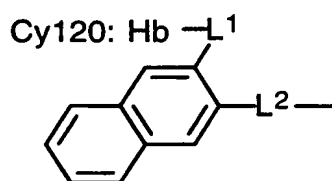
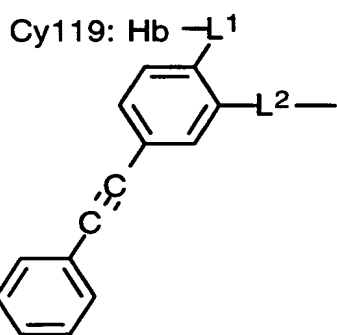
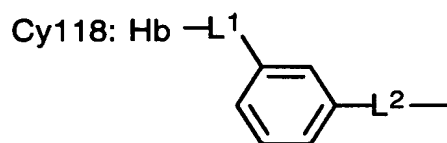
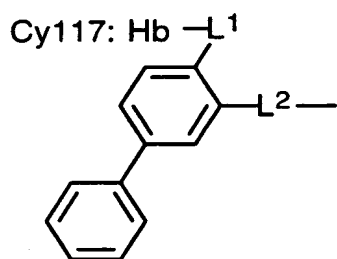
【0028】

【化 5】



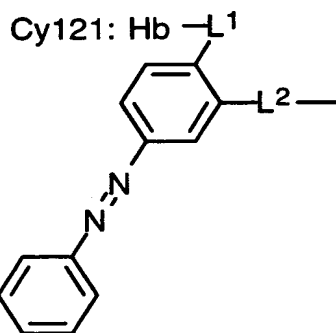
【0029】

【化 6】



【 0 0 3 0 】

【化 7】



【 0 0 3 1 】

式 (II) において、L<sup>2</sup> は、単結合または—アルキレン基—、—アルケニレン基—、—アルキニレン基—、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>— およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基である。L<sup>2</sup> は、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>— およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。Rは、水素原子または炭素原

子数が1乃至20のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至15のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至12のアルキル基であることが最も好ましい。

上記アルキレン基の炭素原子数は、1乃至40であることが好ましく、1乃至30であることがより好ましく、1乃至20であることがさらに好ましく、1乃至15であることがさらにまた好ましく、1乃至12であることが最も好ましい。

上記アルケニレン基またはアルキニレン基の炭素原子数は、2乃至40であることが好ましく、2乃至30であることがより好ましく、2乃至20であることがさらに好ましく、2乃至15であることがさらにまた好ましく、2乃至12であることが最も好ましい。

以下に、 $L^2$  の例を示す。左側が  $Cy^1$  に結合し、右側が  $Cy^2$  に結合する。

【0032】

L20 : 単結合

L21 :  $-S-$

L22 :  $-NH-$

L23 :  $-NH-SO_2-NH-$

L24 :  $-NH-CO-NH-$

L25 :  $-SO_2-$

L26 :  $-O-NH-$

L27 :  $-C\equiv C-$

L28 :  $-CH=CH-S-$

L29 :  $-CH_2-O-$

L30 :  $-N(CH_3)-$

L31 :  $-CO-O-$

【0033】

式 (II) において、 $n$  は、2乃至12の整数である。 $n$  は、2乃至9の整数であることが好ましく、2乃至6の整数であることがより好ましく、2、3または4であることがさらに好ましく、3または4であることが最も好ましい。

式 (II) において、 $Cy^2$  は、 $n$  価の環状基である。 $Cy^2$  は、 $n$  価の芳香族基または  $n$  価の複素環基であることが好ましい。

芳香族基の芳香族環の例には、ベンゼン環、インデン環、ナフタレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環およびピレン環が含まれる。ベンゼン環およびナフタレン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、脂肪族基、芳香族基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ）、アリアルオキシ基（例、フェノキシ）、アリアルアゾ基（例、フェニルアゾ）、アルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ）、アルキルアミノ基（例、メチルアミノ、プロピルアミノ）、アリアルアミノ基（例、フェニルアミノ）、アシル基（例、アセチル、プロパノイル、オクタノイル、ベンゾイル）、アシルオキシ基（例、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、カルボキシル、スルホ、カルバモイル、スルファモイルおよびウレイドが含まれる。

#### 【0034】

複素環基は、5 員、6 員または 7 員の複素環を有することが好ましい。5 員環または 6 員環がさらに好ましく、6 員環が最も好ましい。複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましい。

複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好ましい。

複素環の例には、フラン環、チオフエン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環およびトリアジン環が含まれる。トリアジン環が好ましく、1, 3, 5-トリアジン環が特に好ましい。

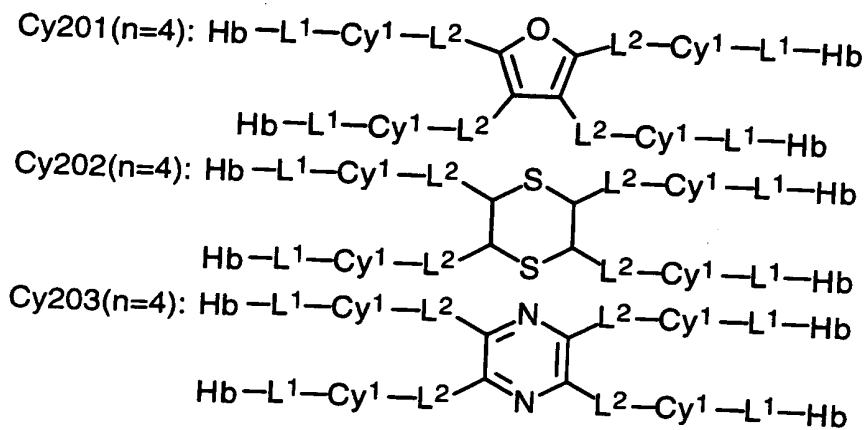
複素環に他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。ただし

、単環式複素環が好ましい。

以下に、 $Cy^2$  の例を示す。

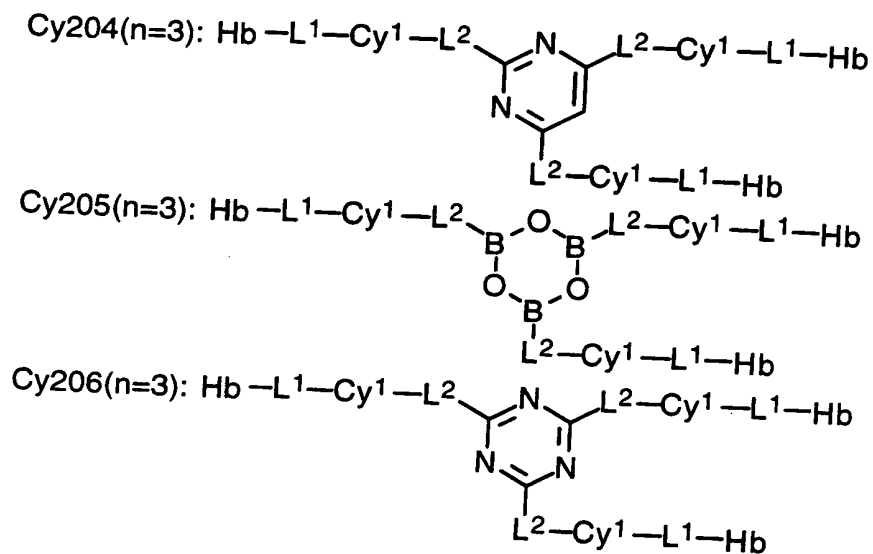
【 0 0 3 5 】

【化 8】



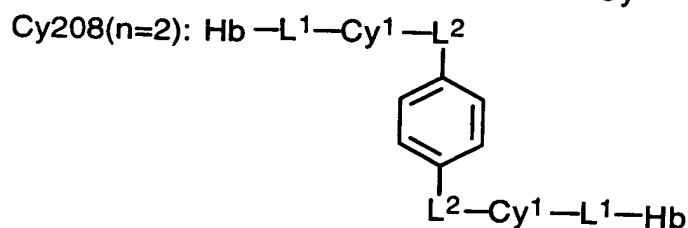
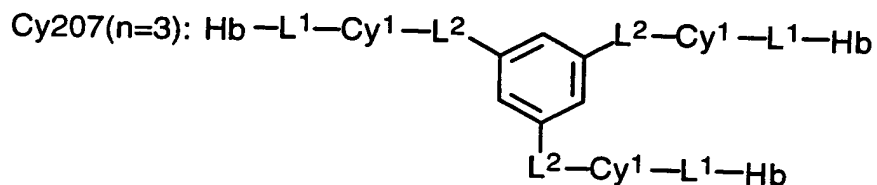
【 0 0 3 6 】

【化 9】



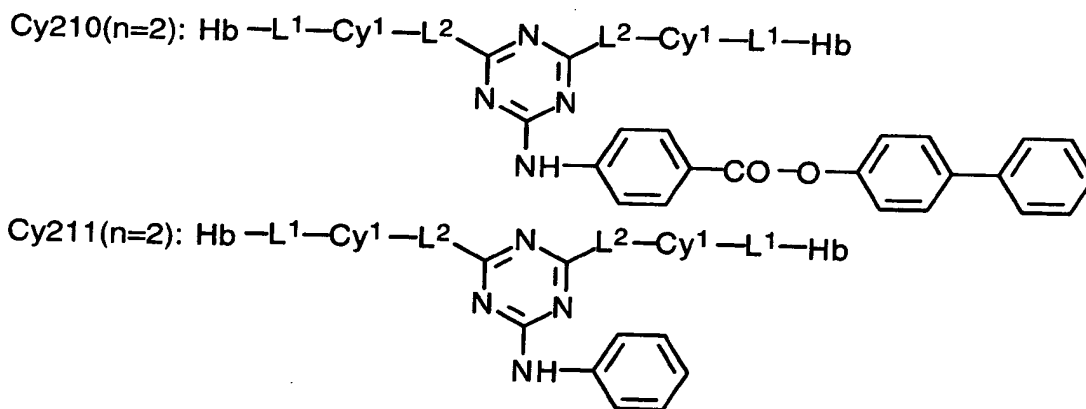
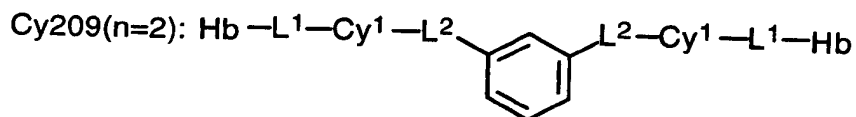
【 0 0 3 7 】

【化 1 0】



【 0 0 3 8】

【化 1 1】



【 0 0 3 9】

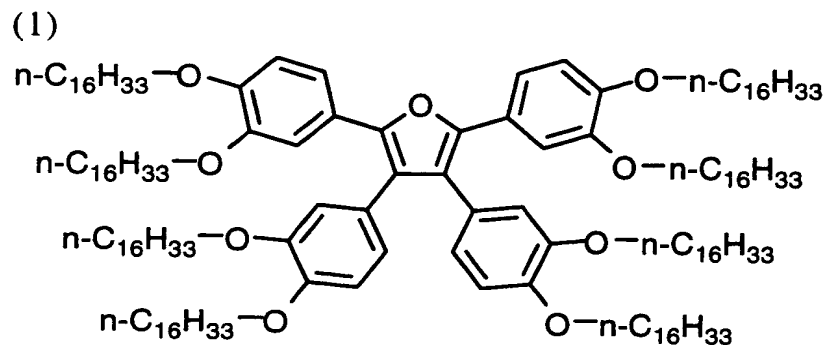
液晶配向促進剤は、以上述べた疎水性基（Hb）、連結基（ $\text{L}^1$ ）および排除体積効果を有する基（B1）を組み合わせた化合物である。これらの組み合わせについて、特に制限はない。

以下に、式（I）で表される液晶配向促進剤の例を示す。

【 0 0 4 0】

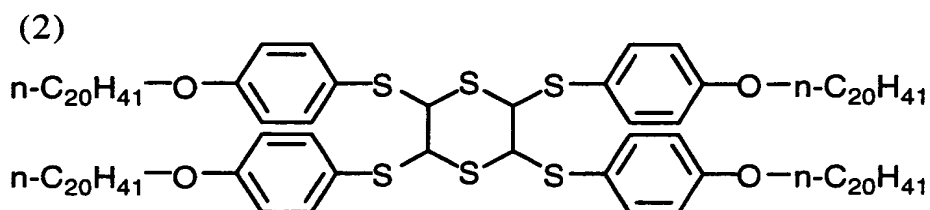


【化 1 2】



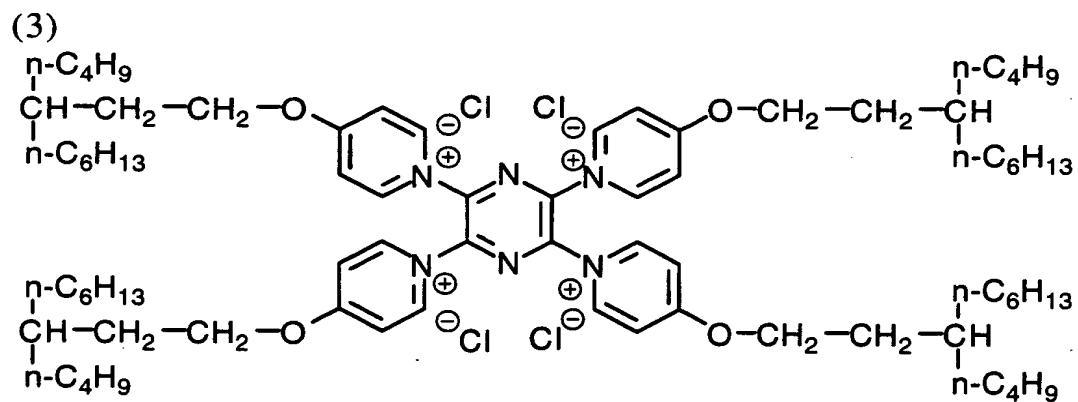
【0041】

【化 1 3】



【0042】

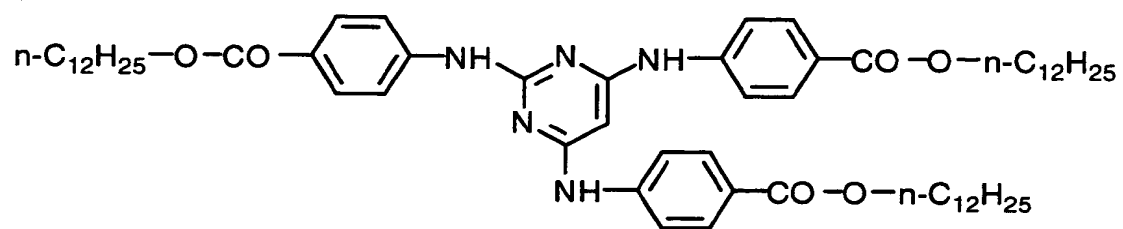
【化 1 4】



【0043】

【化 1 5】

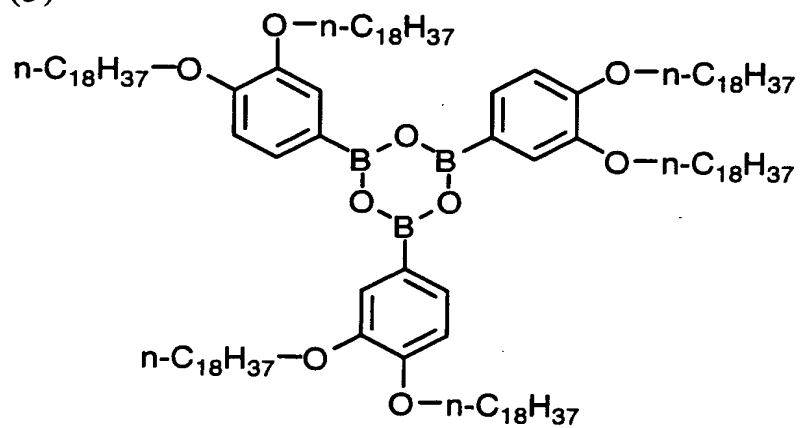
(4)



【 0 0 4 4 】

【化 1 6】

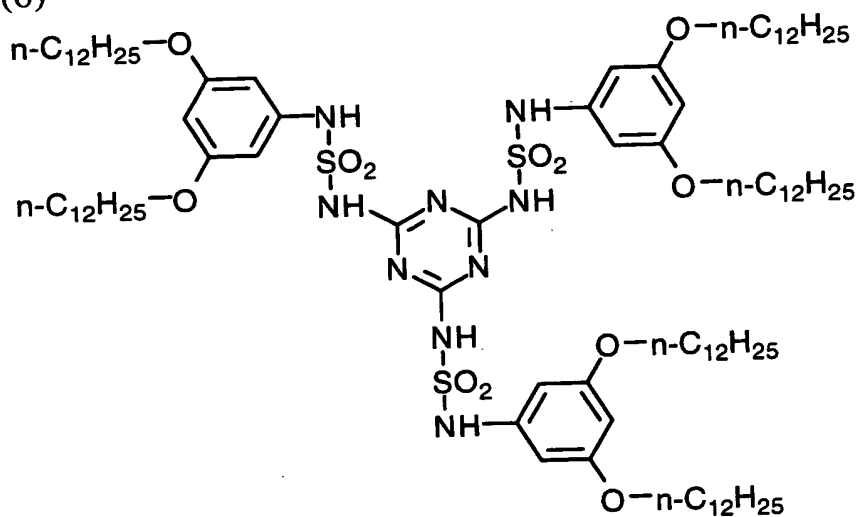
(5)



【 0 0 4 5 】

【化 1 7】

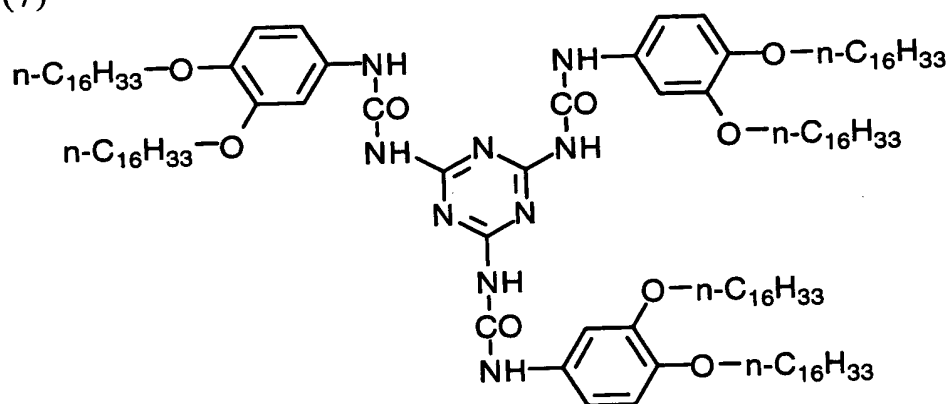
(6)



【 0 0 4 6】

【化 1 8】

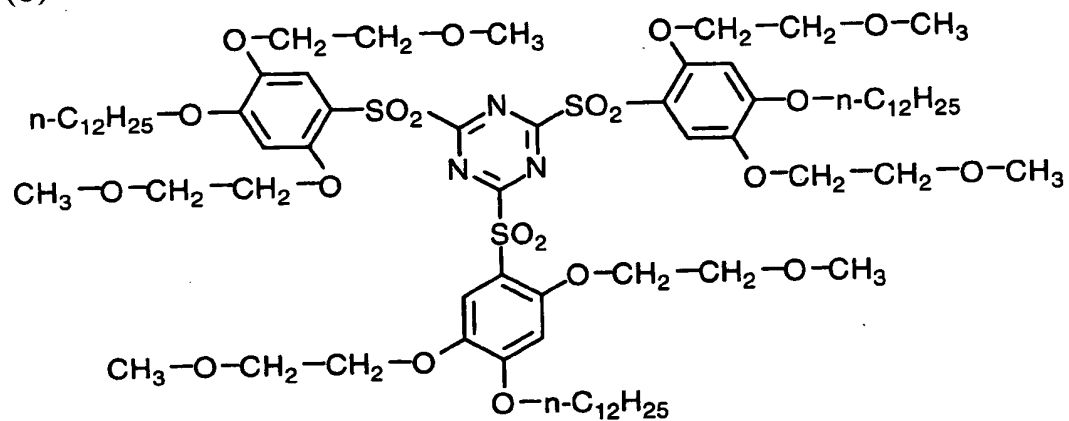
(7)



【 0 0 4 7】

【化 19】

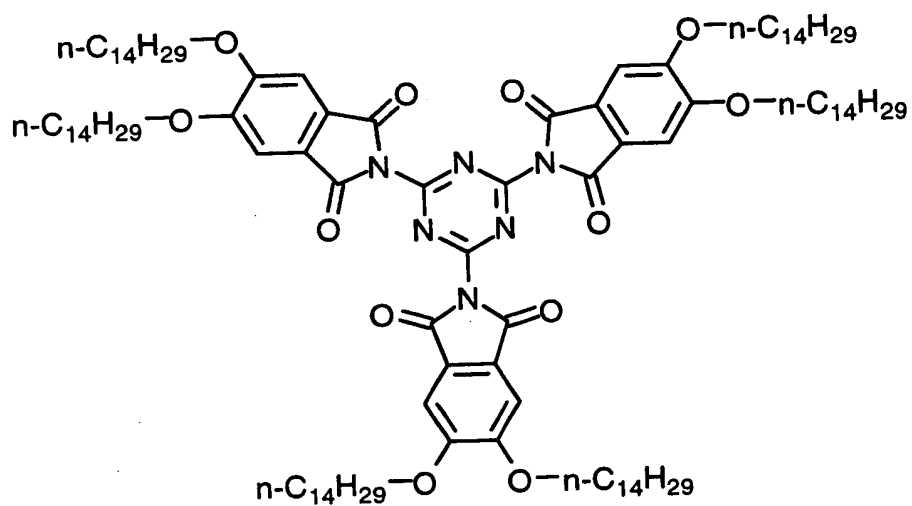
(8)



【0048】

【化 20】

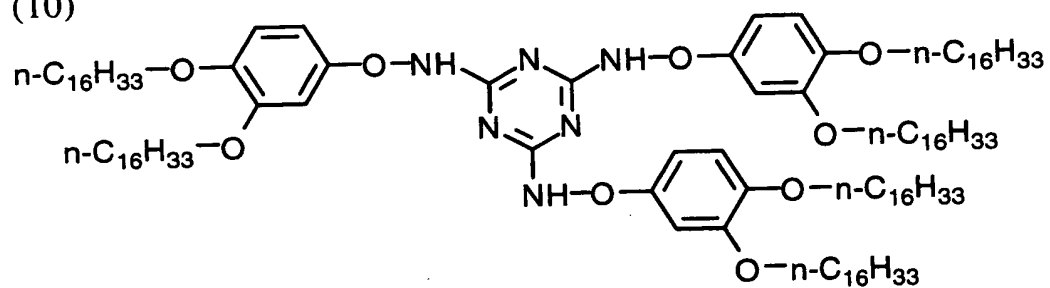
(9)



【0049】

【化 2 1】

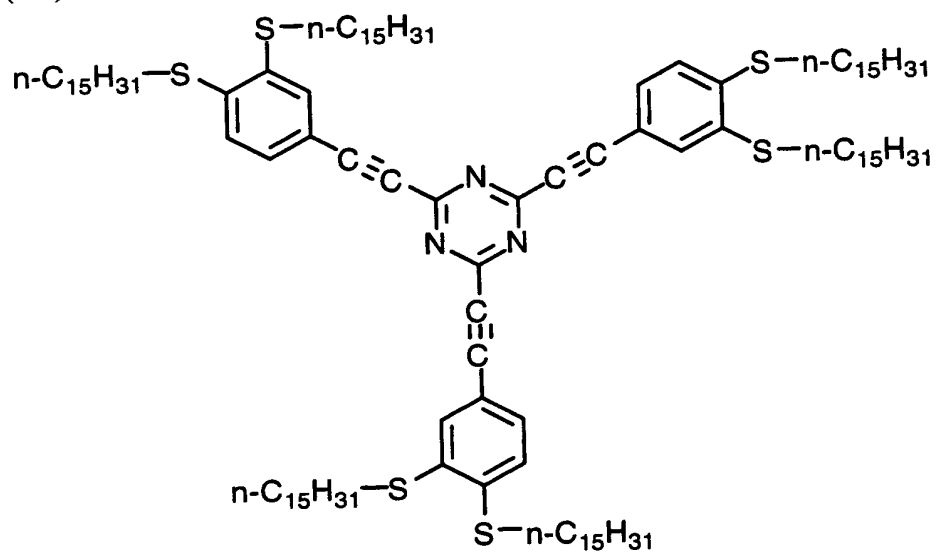
(10)



【 0 0 5 0】

【化 2 2】

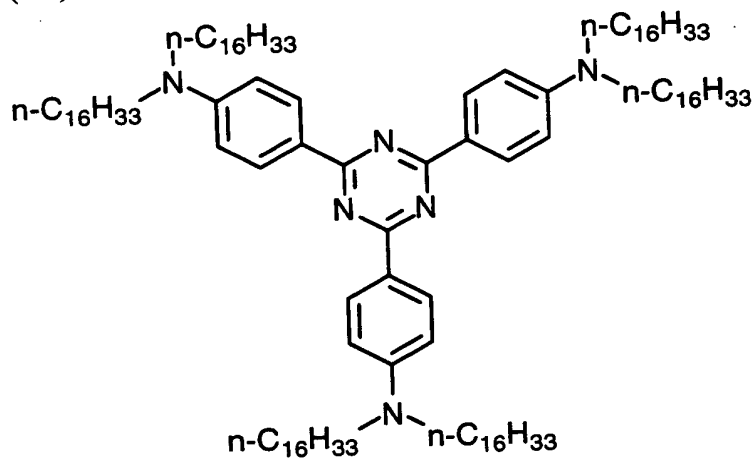
(11)



【 0 0 5 1】

【化 2 3】

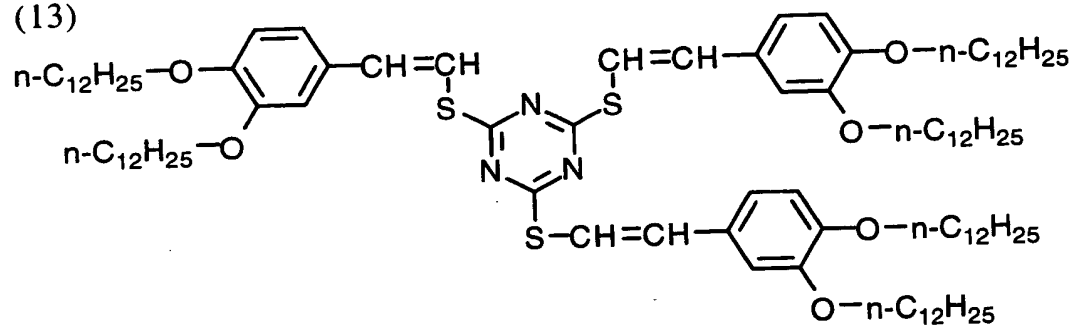
(12)



【0052】

【化 2 4】

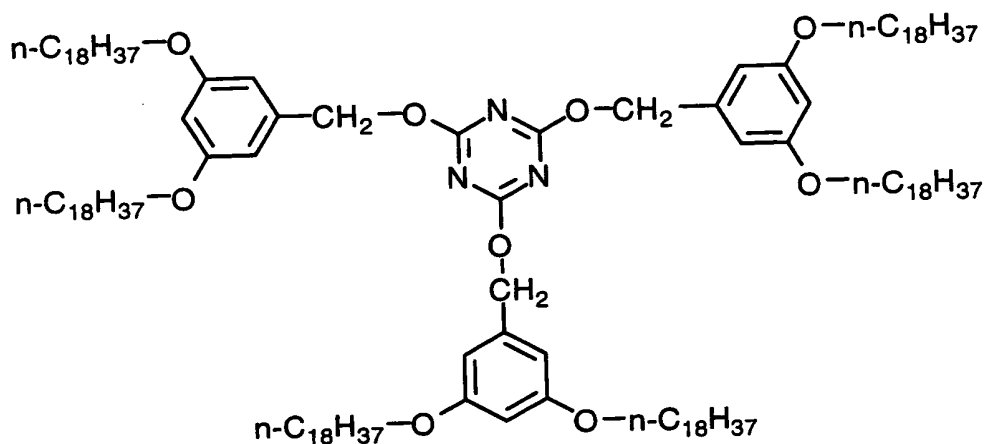
(13)



【0053】

【化 25】

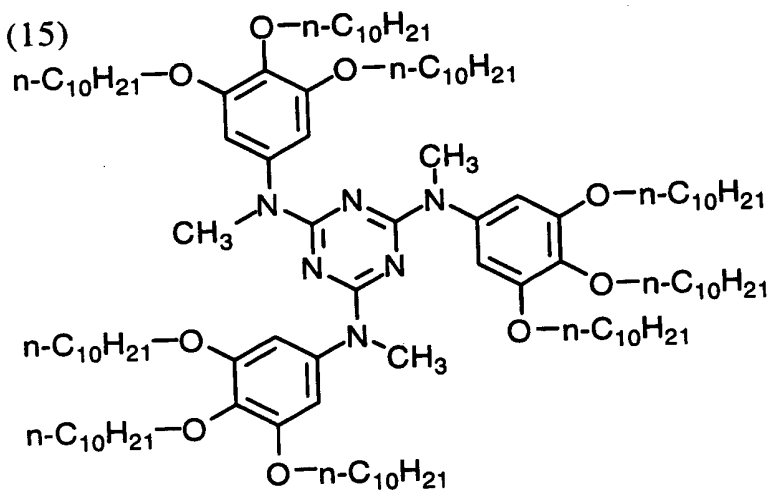
(14)



【0054】

【化 26】

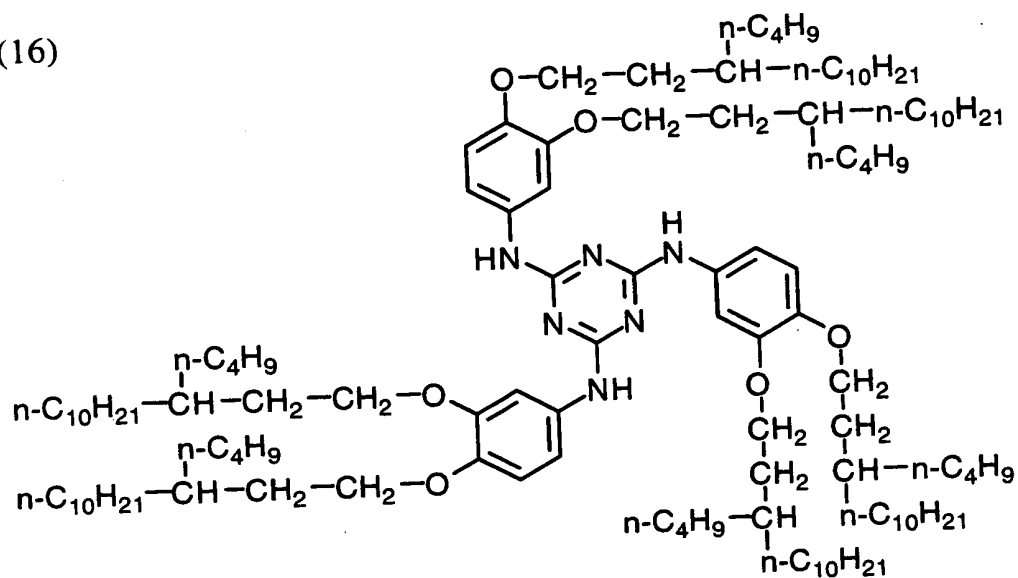
(15)



【0055】

【化 27】

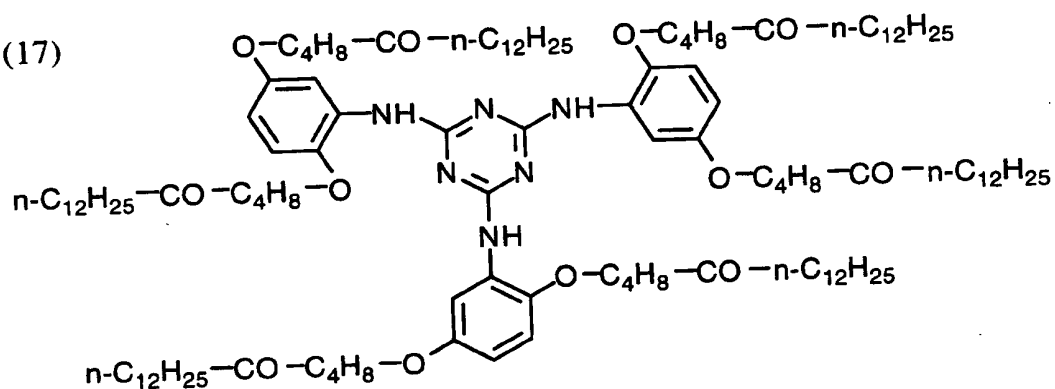
(16)



【0056】

【化 28】

(17)

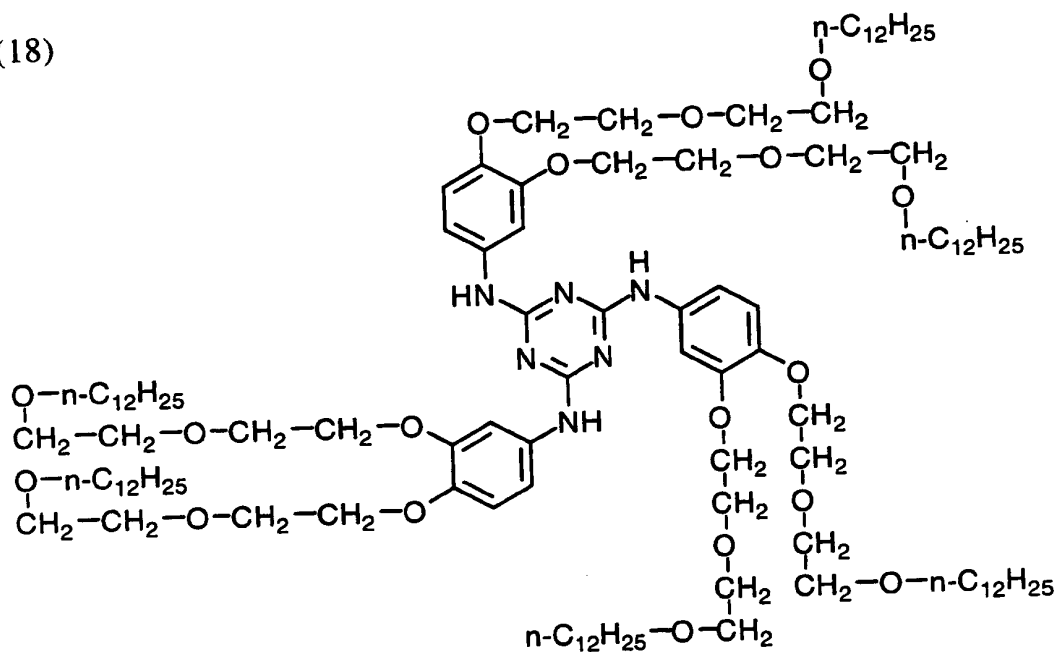


【0057】



【化 29】

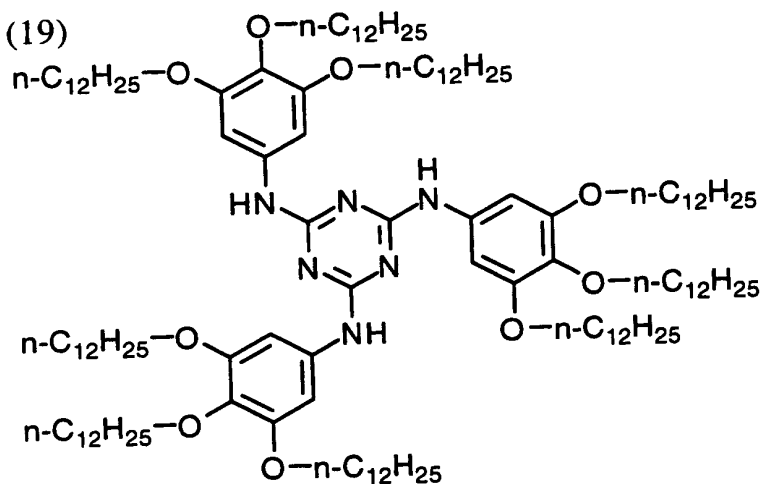
(18)



【0058】

【化 30】

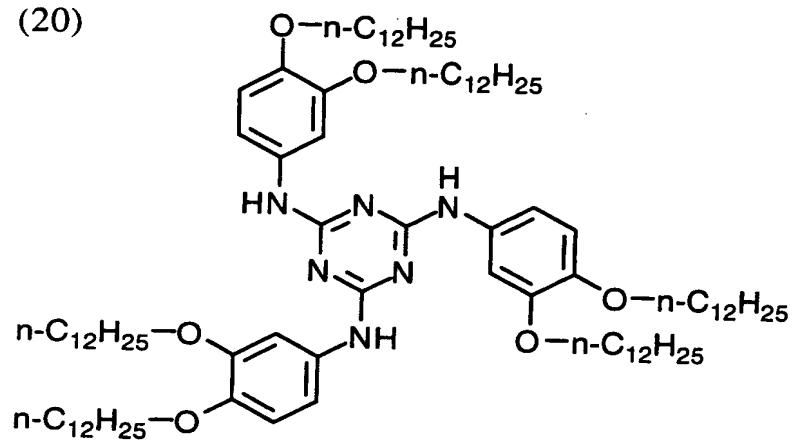
(19)



【0059】

【化 3 1】

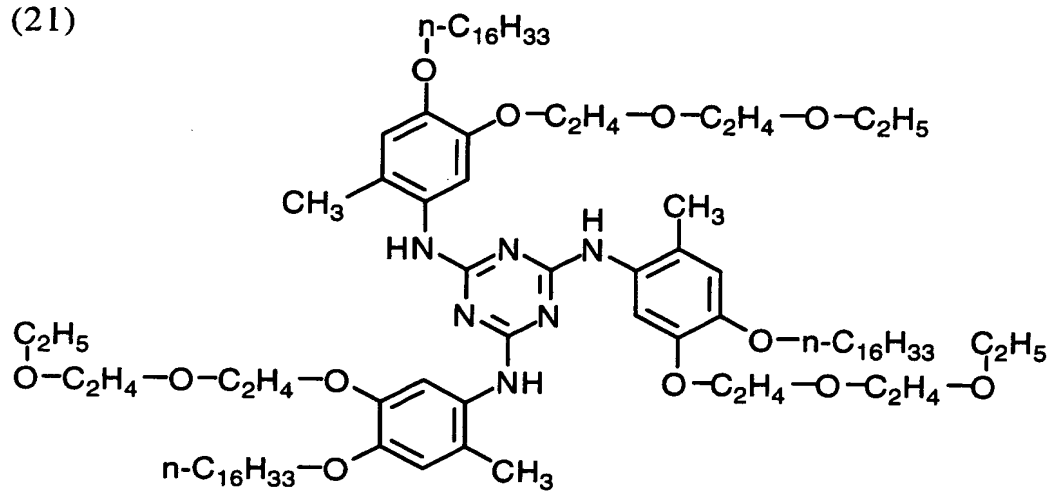
(20)



【0060】

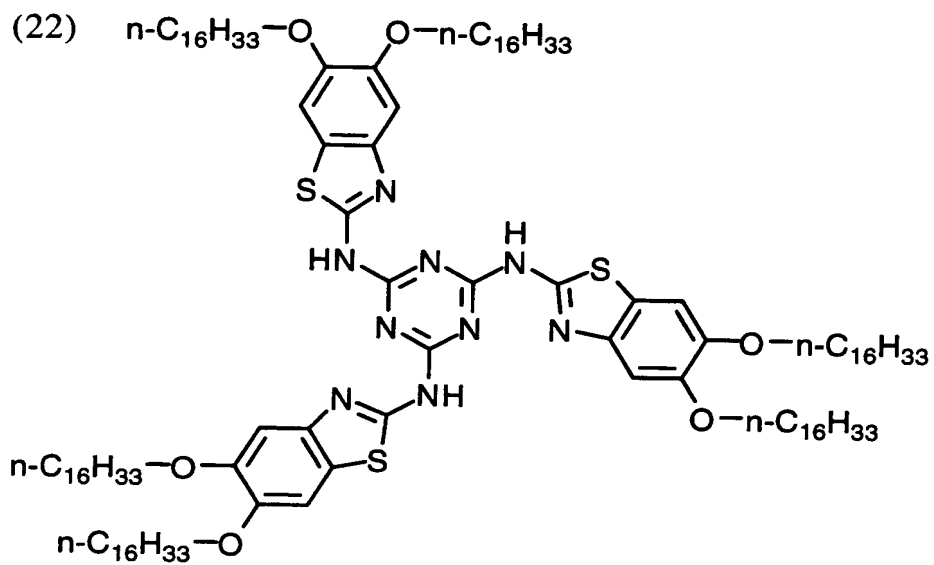
【化 3 2】

(21)



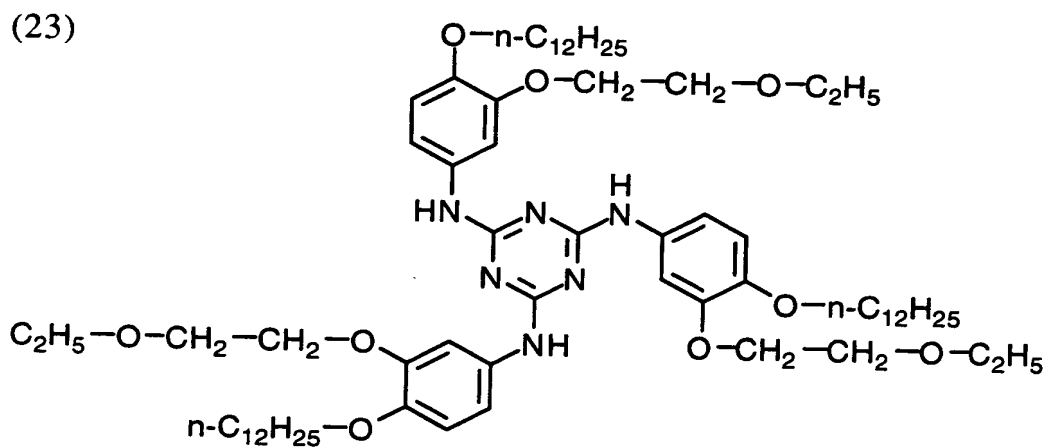
【0061】

【化 3 3】



【0062】

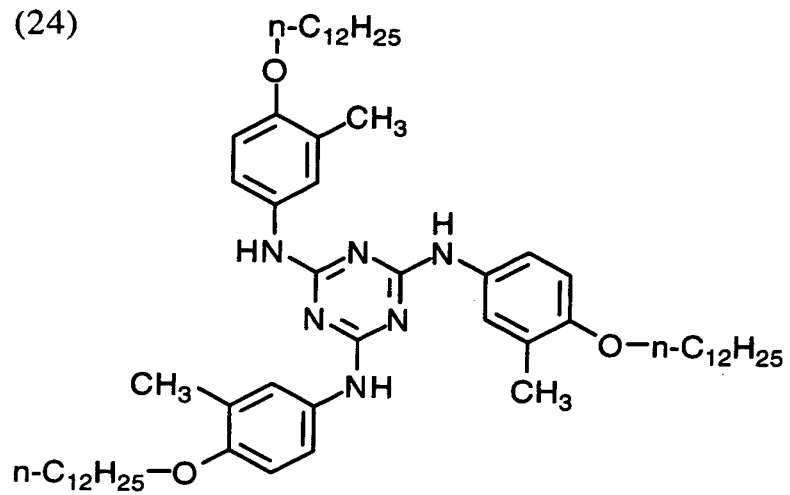
【化 3 4】



【0063】

【化 3 5】

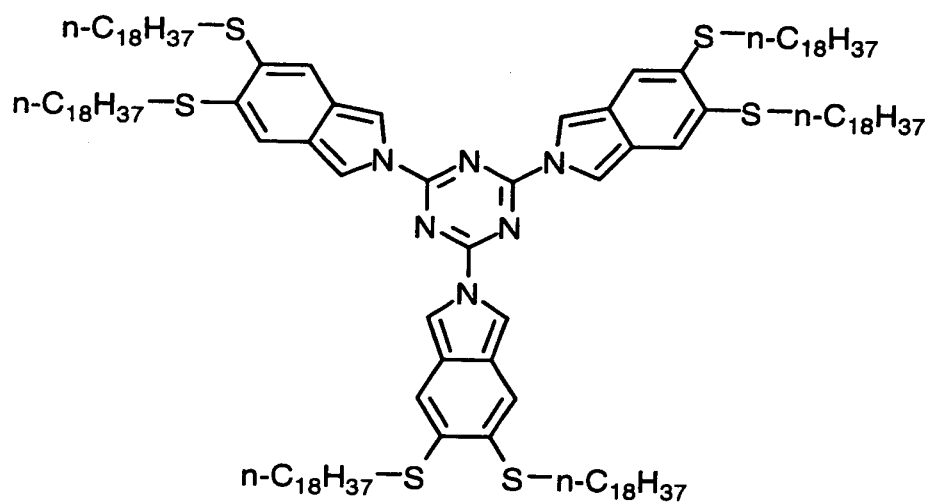
(24)



【 0 0 6 4 】

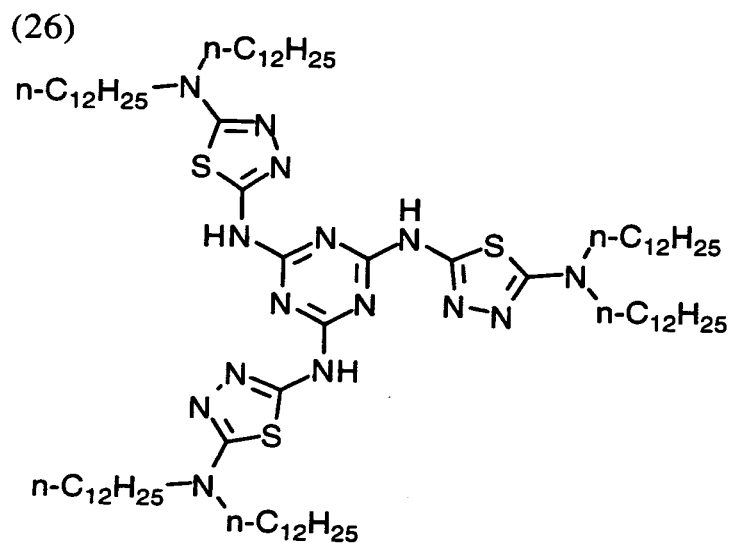
【化 3 6】

(25)



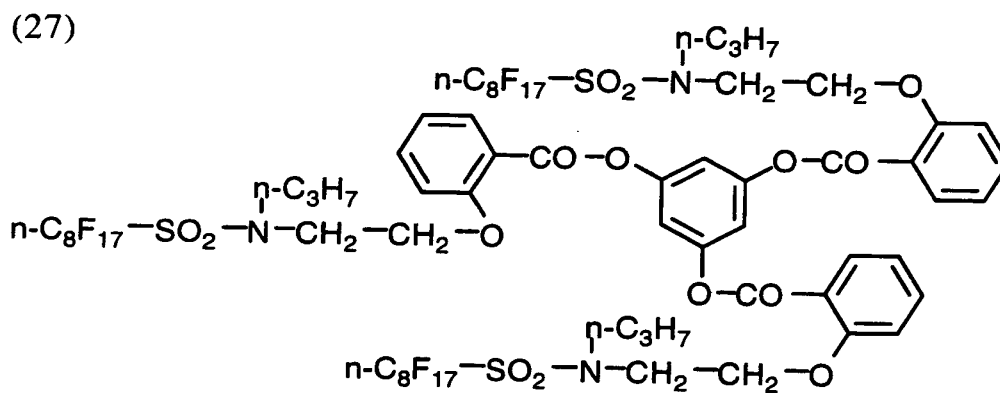
【 0 0 6 5 】

【化 3 7】



【 0 0 6 6 】

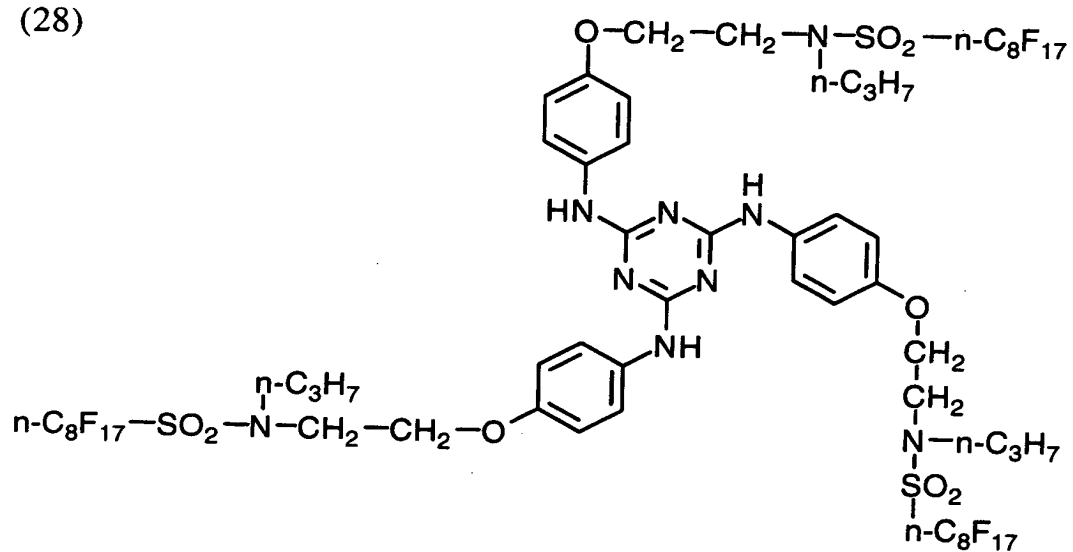
【化 3 8】



【 0 0 6 7 】

【化 3 9】

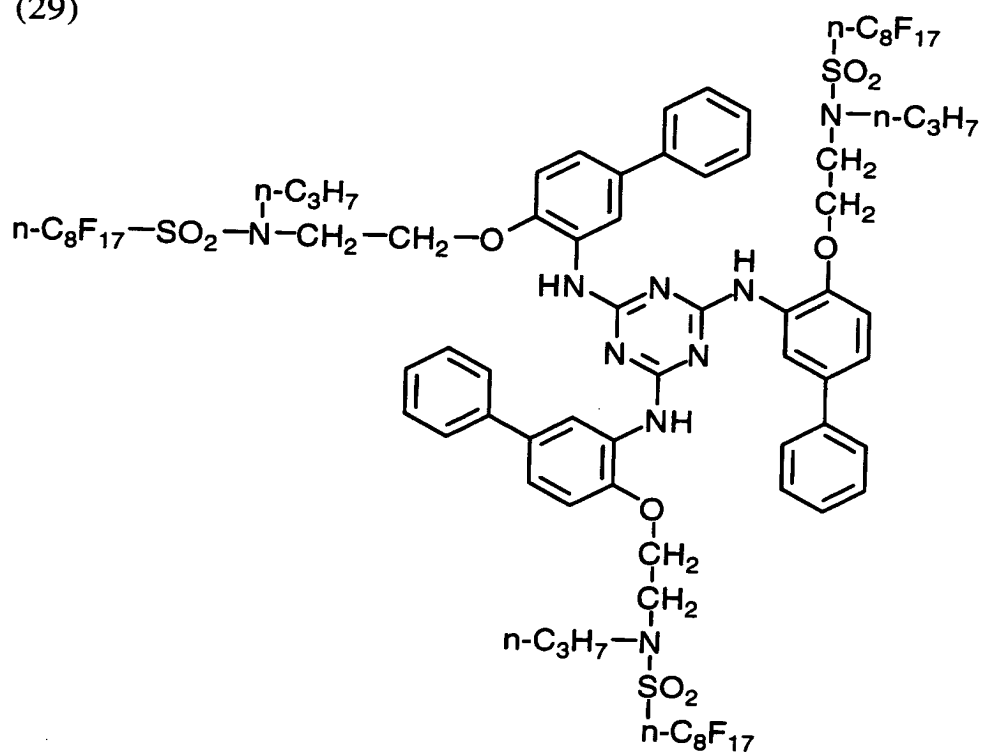
(28)



【 0 0 6 8 】

【化 4 0】

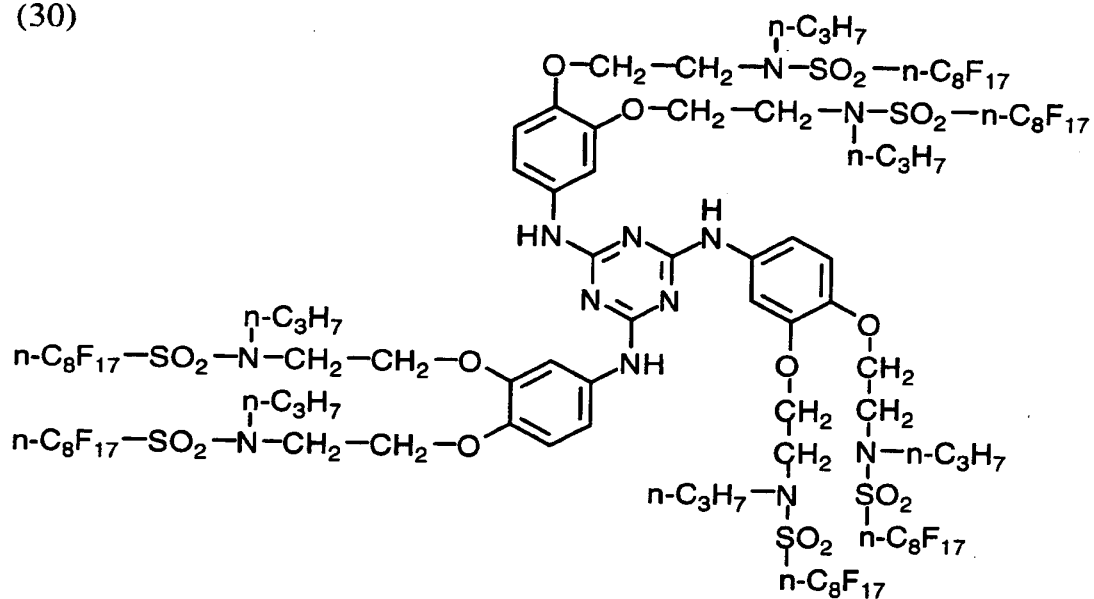
(29)



【 0 0 6 9 】

【化 4 1】

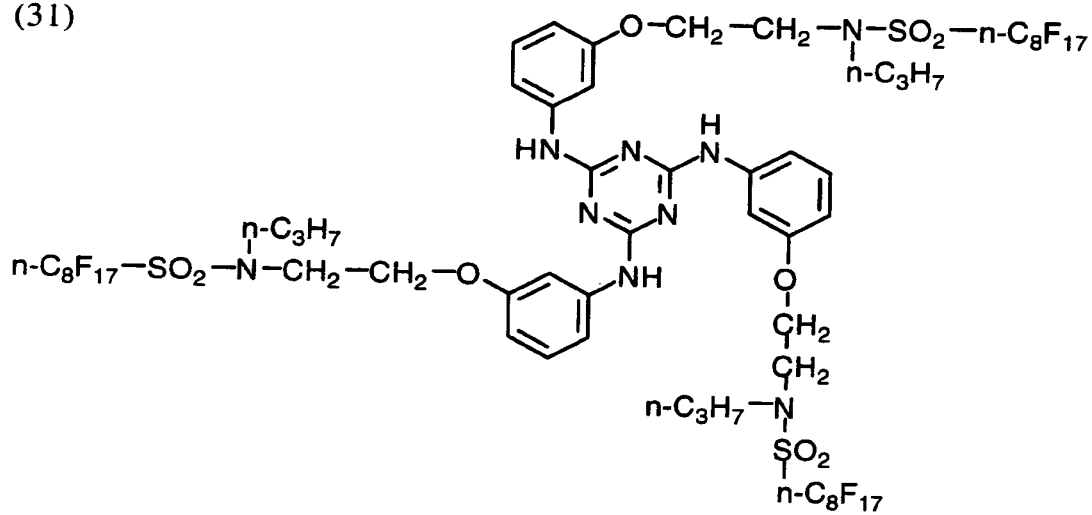
(30)



【0070】

【化 4 2】

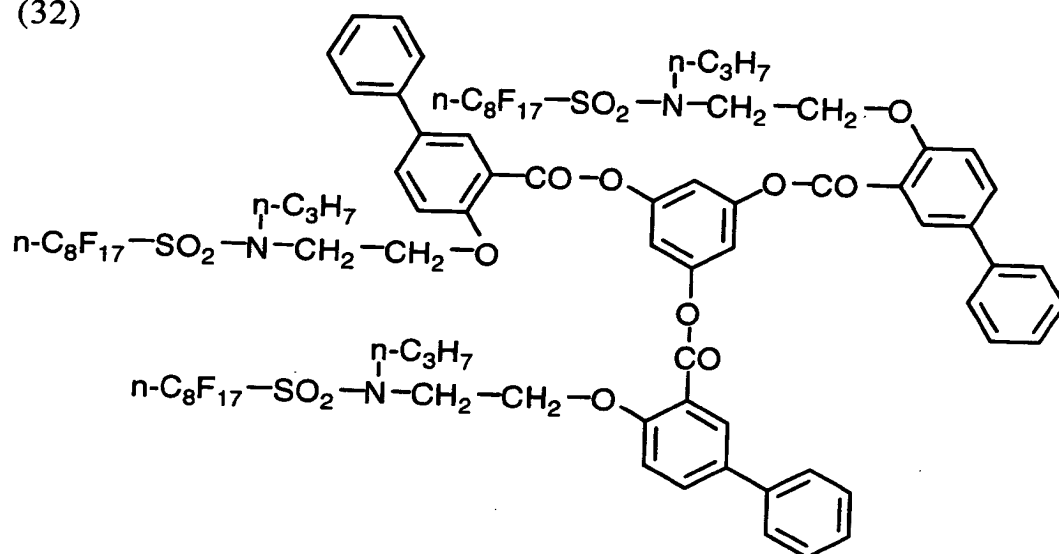
(31)



【0071】

【化 4 3】

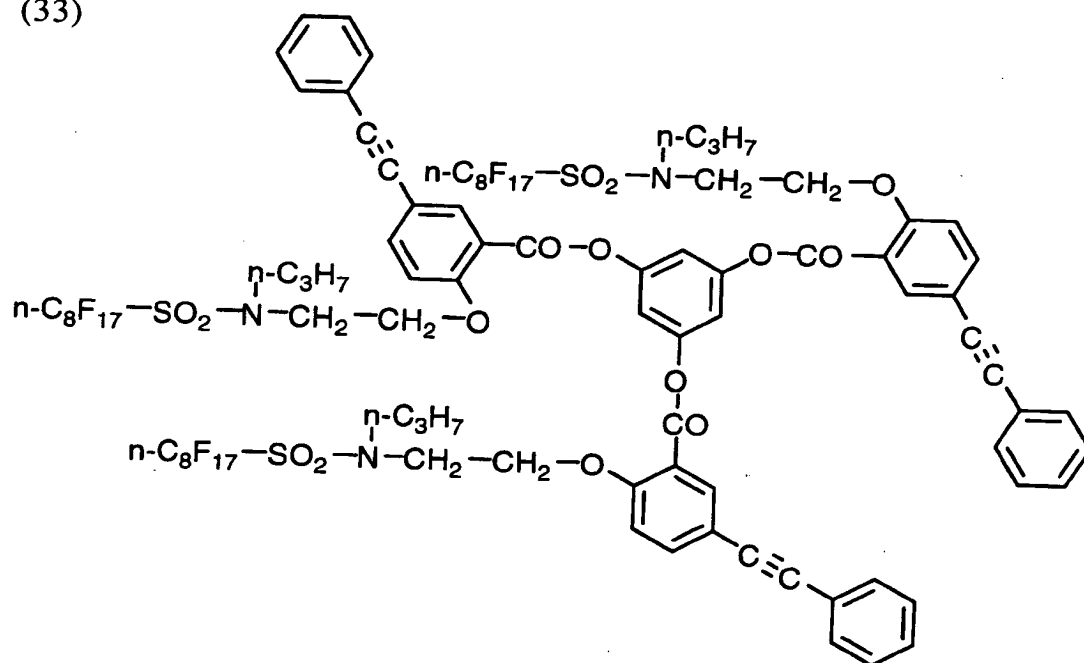
(32)



【 0 0 7 2】

【化 4 4】

(33)

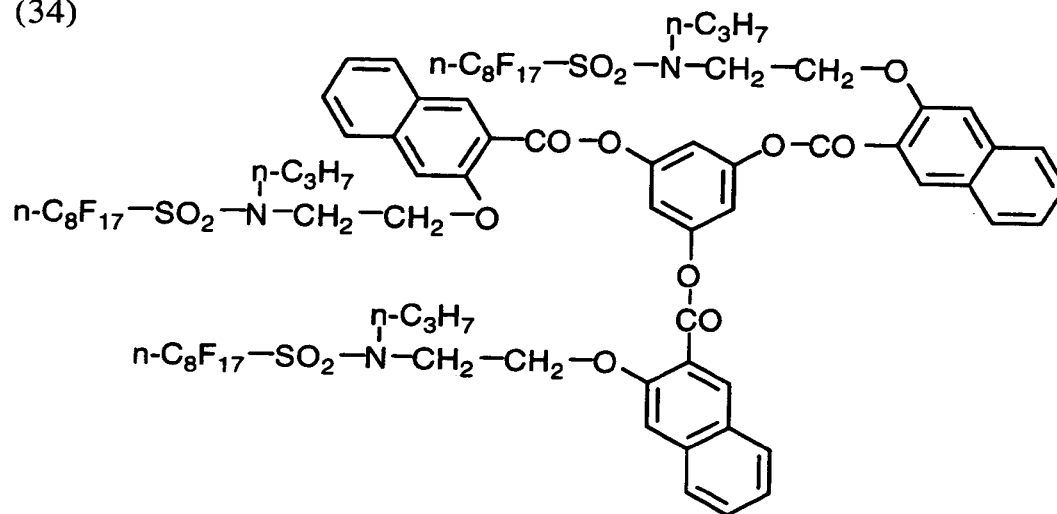


【 0 0 7 3】



【化 4 5】

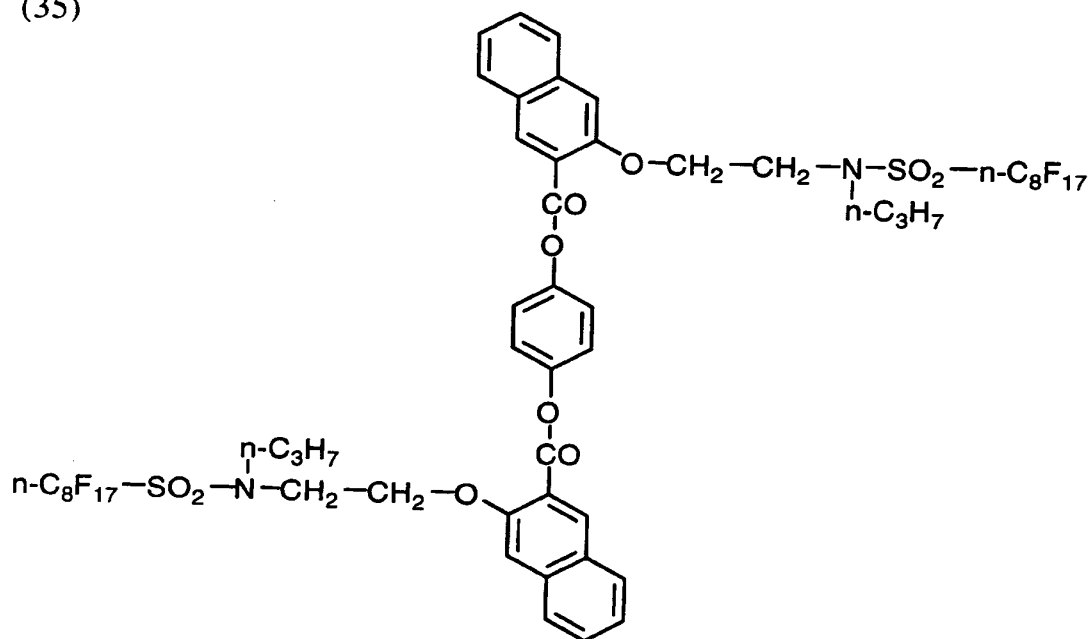
(34)



【 0 0 7 4 】

【化 4 6】

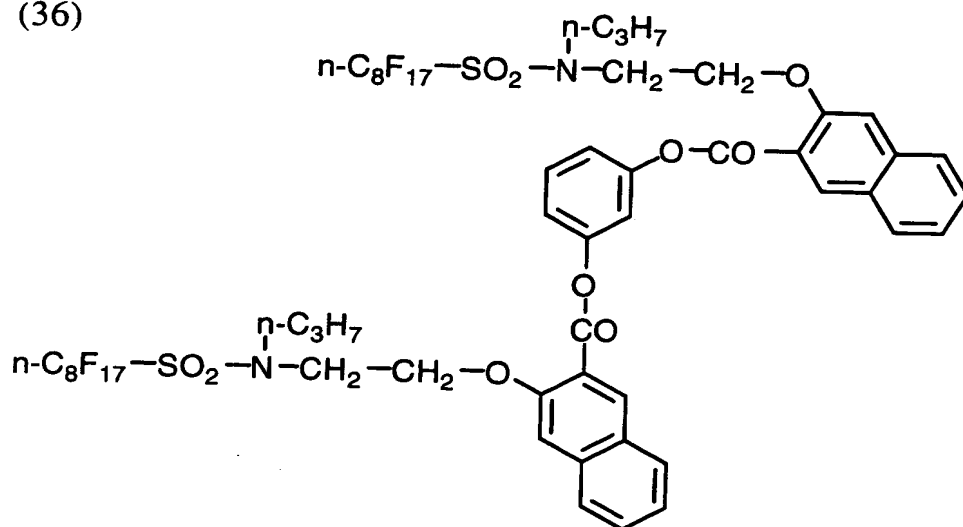
(35)



【 0 0 7 5 】

【化 4 7】

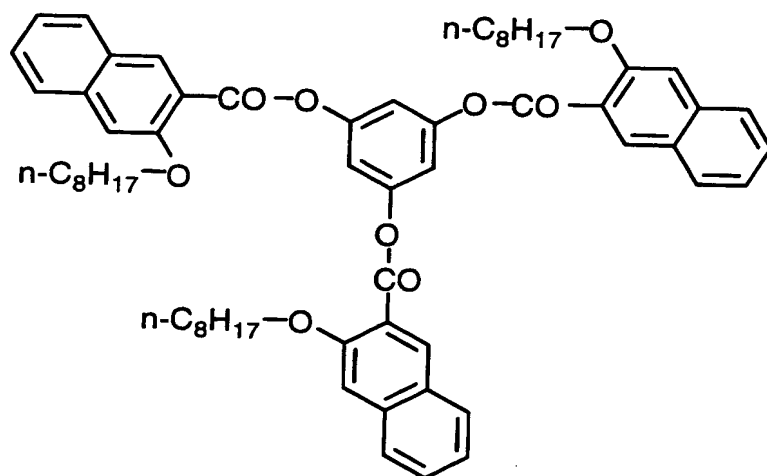
(36)



【0076】

【化 4 8】

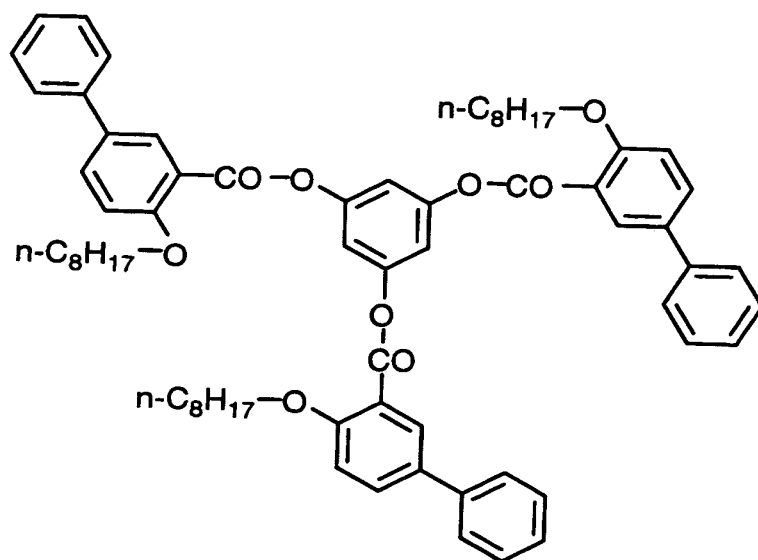
(37)



【0077】

【化 4 9】

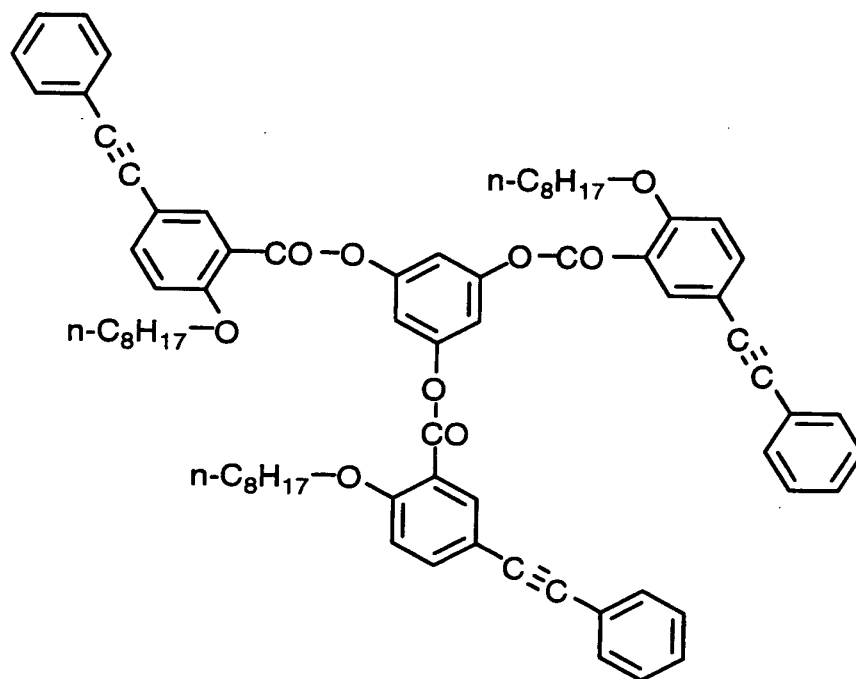
(38)



【 0 0 7 8】

【化 5 0】

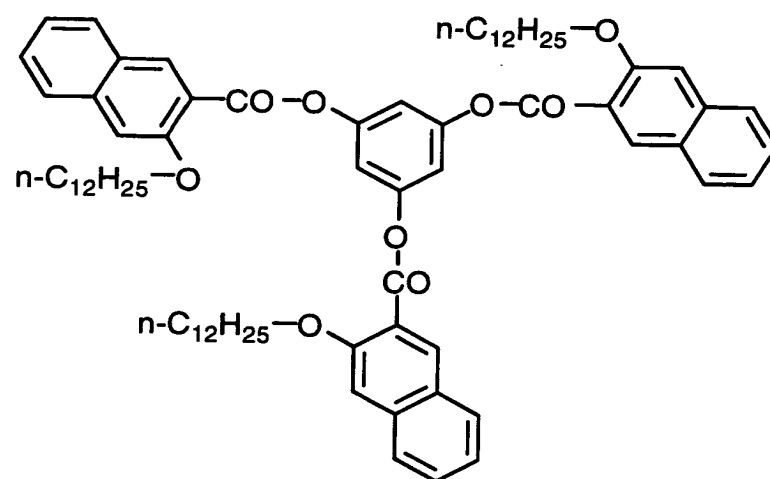
(39)



【 0 0 7 9】

【化 5 1】

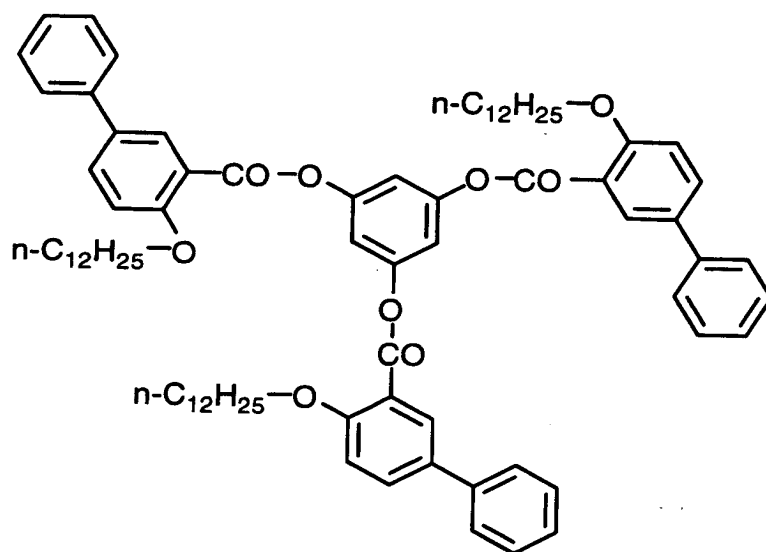
(40)



【 0 0 8 0】

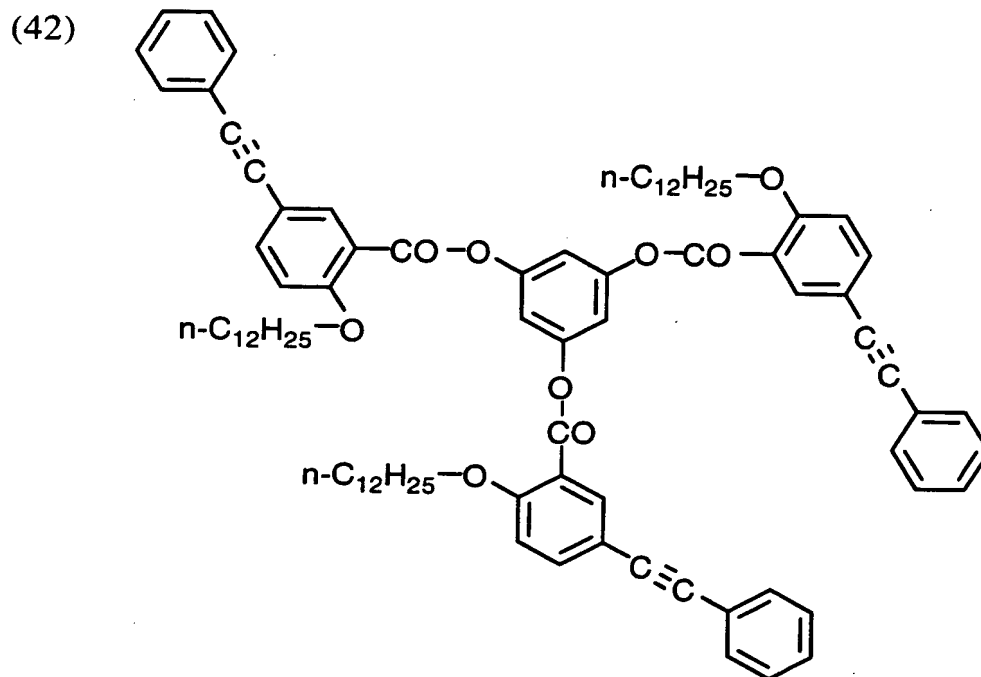
【化 5 2】

(41)



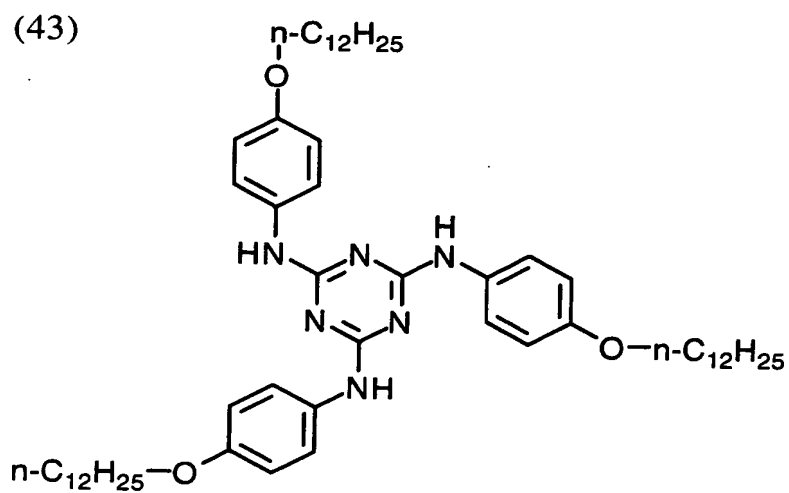
【 0 0 8 1】

【化 5 3】



【0082】

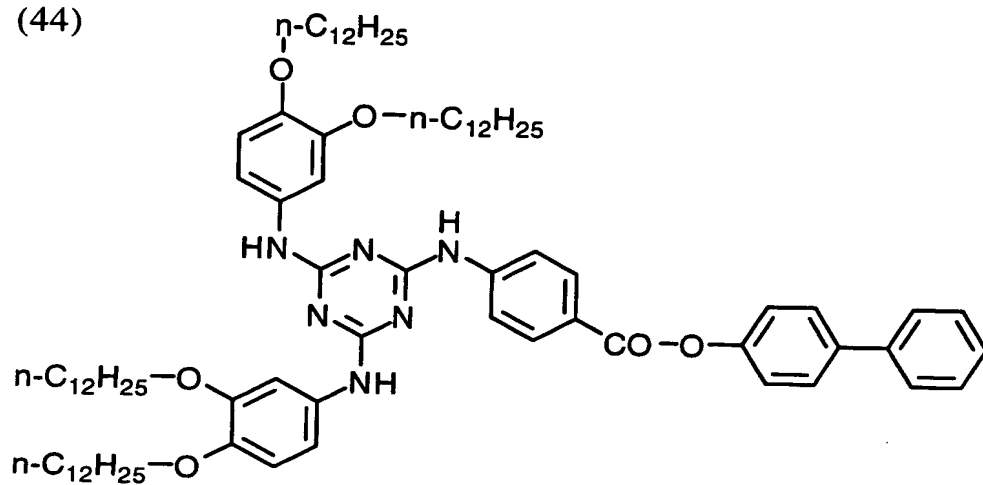
【化 5 4】



【0083】

【化 5 5】

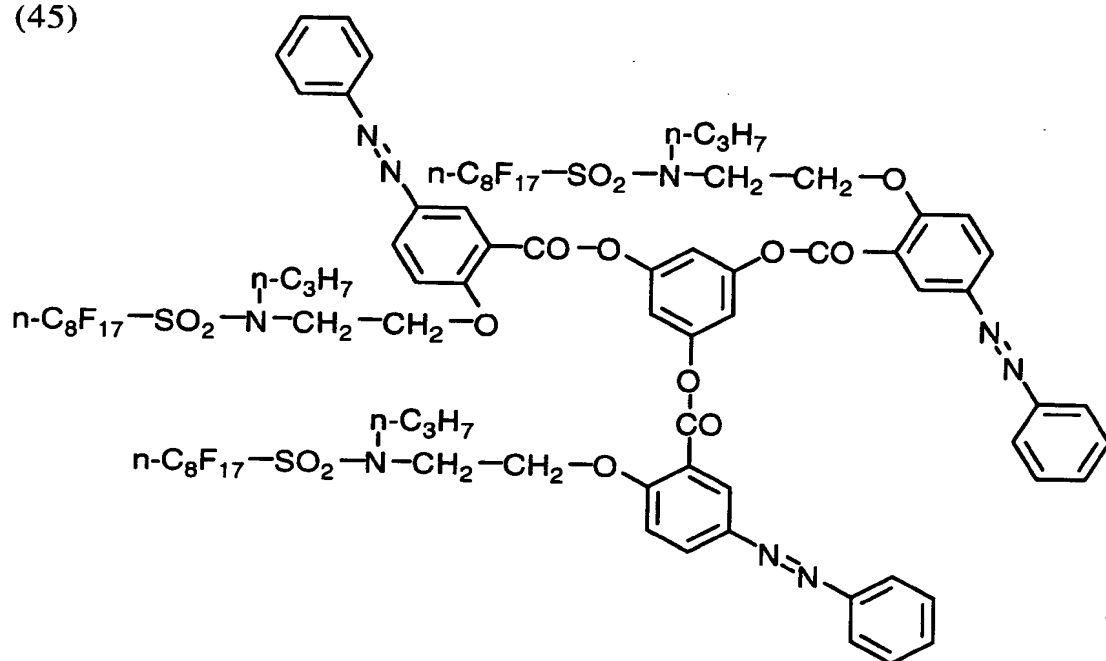
(44)



【0084】

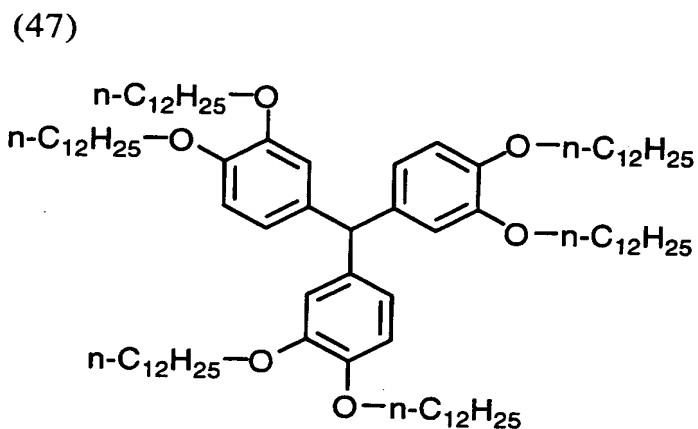
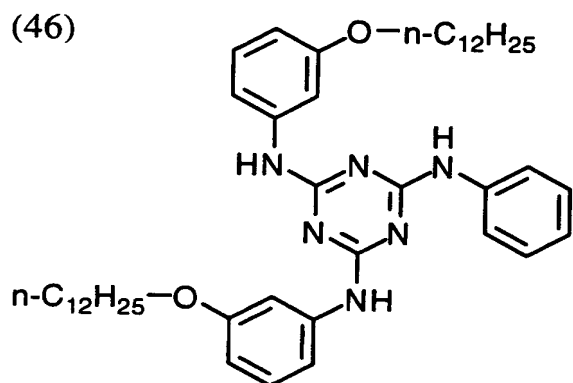
【化 5 6】

(45)



【0085】

【化 57】

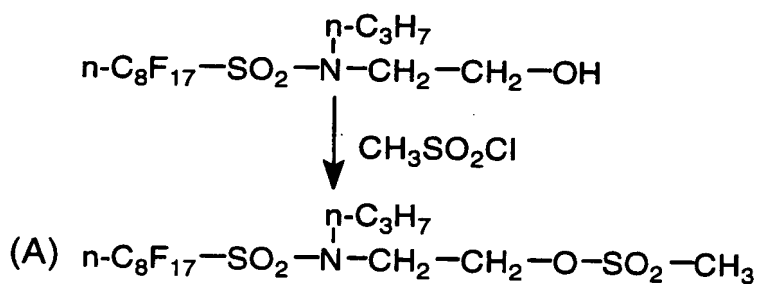


【0086】

〔合成例 1〕

【0087】

【化 58】



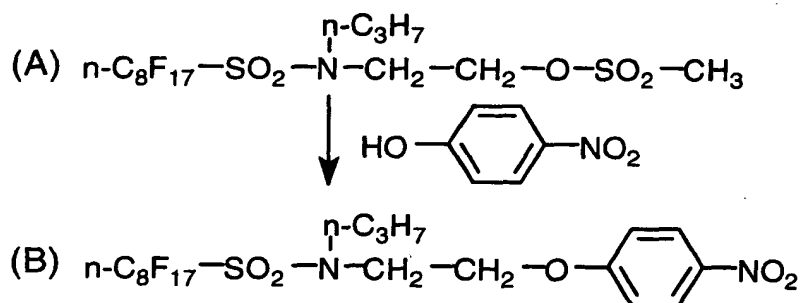
【0088】

## (化合物 (A) の合成)

攪拌器を装着した 200 ml 三ツ口フラスコに、フッ素系界面活性剤 (メガファック F-104、大日本インキ化学工業 (株) 製) 34.9 g (0.06 モル)、テトラヒドロフラン 50 ml およびトリエチルアミン 8.37 ml (0.06 モル) を加え、攪拌して溶液を得た。溶液を  $-5^{\circ}\text{C}$  に冷却し、メタンスルホンクロリド 4.64 ml (0.06 モル) をテトラヒドロフラン 50 ml に溶解した溶液を、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、室温下で 1 時間攪拌した。酢酸エチル/飽和食塩水で抽出、洗浄した後、酢酸エチル相を分取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、39.3 g の化合物 (A) を得た (収率 99%)。化合物 (A) は精製せず、このまま次工程に用いた。

【0089】

【化 59】



【0090】

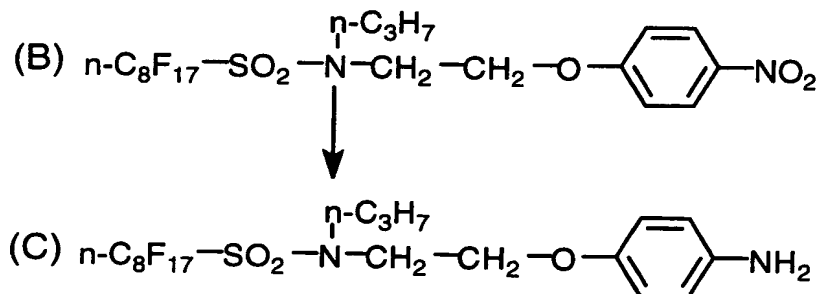
## (化合物 (B) の合成)

攪拌器を装着した 200 ml 三ツ口フラスコに、p-ニトロフェノール 7.4 g (0.053 モル)、得られた化合物 (A) 39.3 g (0.059 モル) および N, N-ジメチルホルムアミド 100 ml を加え、攪拌して溶液を得た。炭酸カリウム 29.5 g (0.21 モル) を加え、 $130^{\circ}\text{C}$  に加熱して 30 分間攪拌した。室温に冷却後、酢酸エチル/飽和食塩水で抽出、洗浄し、酢酸エチル相を分液採取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、メタノール 300 ml で攪拌洗浄して、化合物 (B) 26.9 g (収率 71%) を得た。



【 0 0 9 1 】

【 化 6 0 】



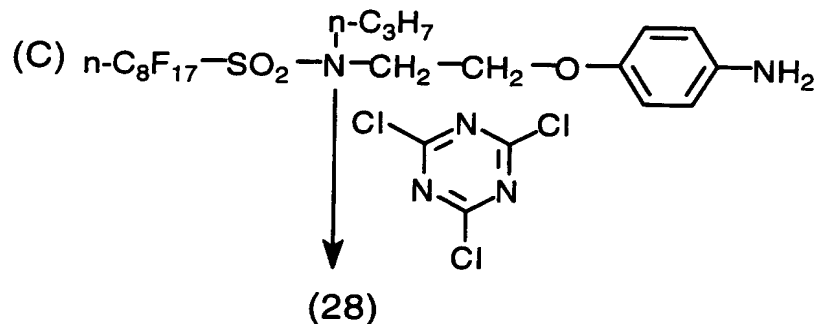
【 0 0 9 2 】

(化合物 (C) の合成)

攪拌器と還流冷却器とを装着した 300 ml 三ツ口フラスコに、還元鉄 8.4 g (0.152 モル)、イソプロピルアルコール 150 ml、水 60 ml および塩化アンモニウム 0.30 g (5.7 ミリモル) を加え、90℃ に加熱攪拌し、還流させた。この中に、得られた化合物 (B) 26.8 g (0.038 モル) を徐々に添加し、そのまま 2 時間加熱攪拌を続けた。加熱状態のまま、テトラヒドロフラン 100 ml を添加して、セライト濾過した。濾液を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、ハルツ状 (粘稠液状) の化合物 (C) 20.5 g (収率 80%) を得た。

【 0 0 9 3 】

【 化 6 1 】



【 0 0 9 4 】

(化合物 (28) の合成)

攪拌器と還流冷却器とを装着した500ml三ツ口フラスコに、得られた化合物(C) 20.4g、メチルエチルケトン200ml、シアヌルクロライド2.03g (0.011モル) および炭酸カリウム13.8g (0.10モル) を加え、窒素気流下100℃で6時間加熱攪拌した。室温に冷却後、酢酸エチル/飽和食塩水で抽出、洗浄し、酢酸エチル相を分取した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、酢酸エチルを減圧留去したのち、アセトン110mlとイソプロピルアルコール330mlとで再結晶した。収量7.28g (収率38%)、融点227℃。

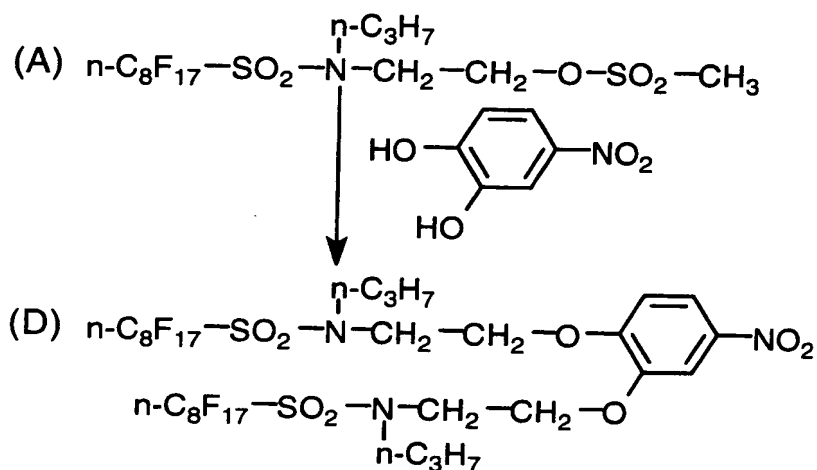
CDC1<sub>3</sub> を溶媒とする <sup>1</sup>H-NMR: 1.0ppm. triplet, 3H; 1.3ppm. multiplet, 2H; 3.4~4.0ppm. multiplet, 4H; 4.2ppm. triplet, 2H; 6.9ppm. doublet, 2H; 7.5ppm. doublet, 2H

【0095】

[合成例2]

【0096】

【化62】



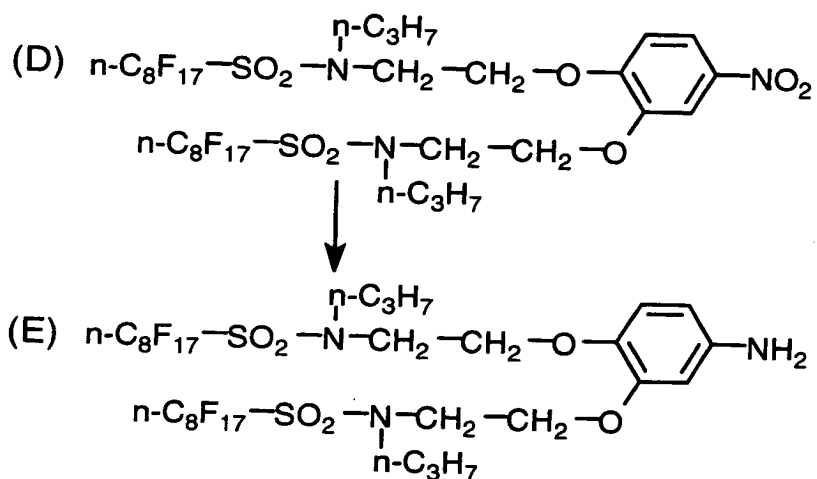
【0097】

(化合物(D)の合成)

合成例1で得られた化合物(A) およびニトロカテコールを用い、合成例1の化合物(B)の合成と同様にして、化合物(D)を合成した(収率84%)。

【0098】

【化 6 3】



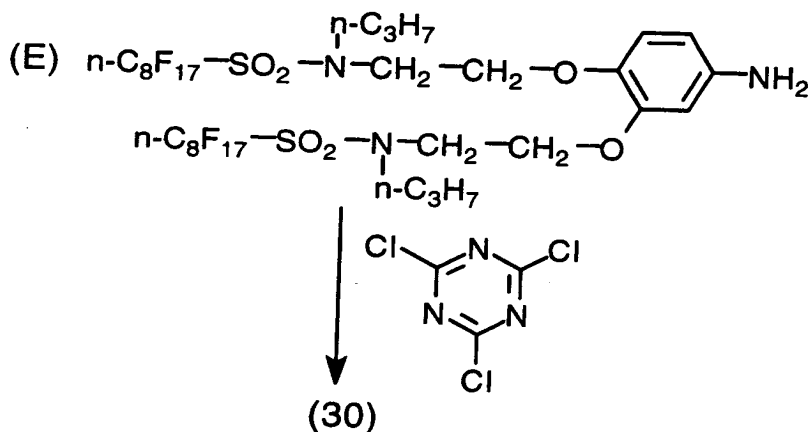
【0 0 9 9】

(化合物 (E) の合成)

得られた化合物 (D) を用い、合成例 1 の化合物 (C) の合成と同様にして、化合物 (E) を合成した (収率 8 8 %)。

【0 1 0 0】

【化 6 4】



【0 1 0 1】

(化合物 (3 0) の合成)

得られた化合物 (E) と塩化シアヌルを用い、合成例 1 の化合物 (2 8) の合成と同様にして、化合物 (3 0) を合成した。精製はシリカゲルを固定相、ヘキ

サン／酢酸エチル（2／1）を展開相とするカラムクロマトグラフィーを用いた。収率33%、融点81～83℃。

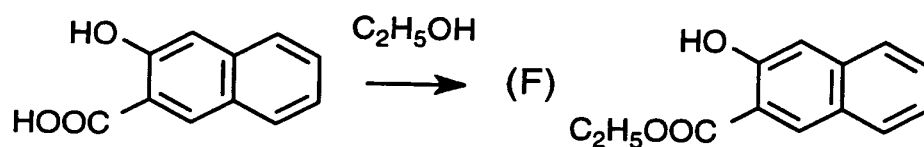
$\text{CDCl}_3$  を溶媒とする  $^1\text{H-NMR}$  : 0.9 ppm. triplet, 6 H ; 1.6 ~ 1.8 ppm. multiplet, 4 H ; 3.4 ~ 3.6 ppm. multiplet, 8 H ; 4.2 ppm. triplet, 4 H ; 6.8 ~ 7.4 ppm. multiplet, 3 H

【0102】

〔合成例3〕

【0103】

〔化65〕



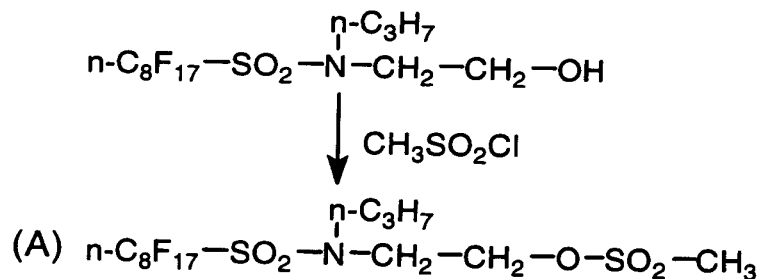
【0104】

（化合物（F）の合成）

3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸20g（0.11モル）およびp-トルエン  
スルホン酸19g（0.1モル）をエタノール400mlに溶解し、3時間加熱  
還流した。反応液を水1リットルにあげ、酢酸エチル1リットルで抽出した。有  
機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出  
液：ヘキサン／酢酸エチル＝20／1）で精製し、化合物（F）を17g（0.  
079モル）得た。

【0105】

〔化66〕



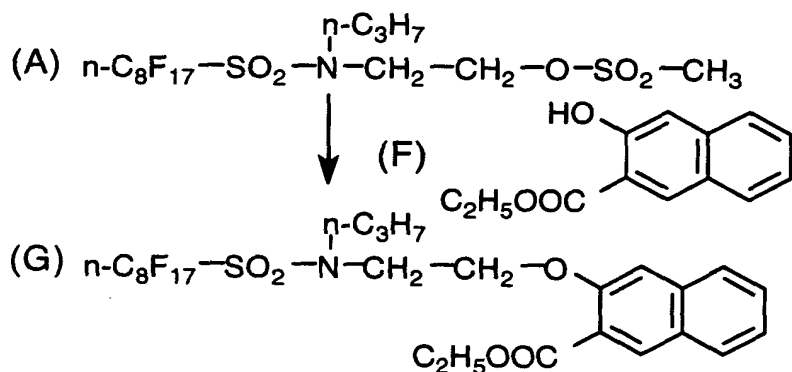
## 【0106】

## (化合物(A)の合成)

フッ素系界面活性剤(メガファックF-104、大日本インキ化学工業(株)製) 29 g (0.05モル) およびトリエチルアミン 7.1 ml をテトラヒドロフラン 150 ml に溶解し、溶液を $-5^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却した。メタンスルホニルクロリド 4 ml (0.05モル) をテトラヒドロフラン 50 ml に溶解した溶液を、反応液の温度が $5^{\circ}\text{C}$ 以上にならない速度で滴下した。滴下後、反応液を室温にて1時間攪拌した。反応液を水1リットルにあけ、酢酸エチル1リットルで抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、化合物(A)を油状物として得た。化合物(A)は精製せず、このまま次工程に用いた。

## 【0107】

## 【化67】



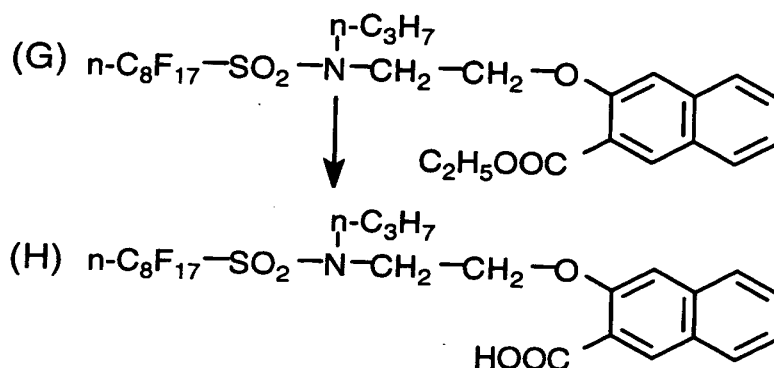
## 【0108】

## (化合物(G)の合成)

得られた化合物(A)および化合物(F) 10 g (0.046モル) をN,N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解し、炭酸カリウム 30 g (0.21モル) を加えて $120^{\circ}\text{C}$ にて3時間加熱攪拌した。反応液を水1リットルにあけ、酢酸エチル1リットルで抽出した。有機相を4%希塩酸で洗い、有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=10/1)で精製し、化合物(G)を29 g (0.037モル)得た。

## 【0109】

【化 6 8】



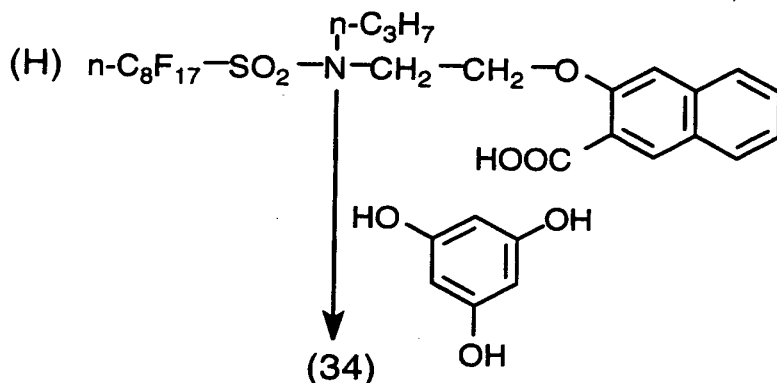
【0110】

(化合物 (H) の合成)

得られた化合物 (G) 29 g (0.037 モル) をエタノール 100 ml に溶解し、その溶液に水酸化ナトリウム 3 g (0.074 モル) を水 100 ml に溶解したアルカリ水溶液を加え、80℃にて1時間加熱攪拌した。反応液を冷却後、反応液に1モル／リットル塩酸 100 ml を加えて、酢酸エチル 500 ml で抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：ヘキサン／酢酸エチル＝4／1）で精製し、化合物 (H) を 26 g (0.035 モル) 得た。

【0111】

【化 6 9】



【0112】

## (化合物(34)の合成)

メタンスルホニルクロリド 1.16 ml (0.015 モル) をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、 $-5^{\circ}\text{C}$  以下に冷却した。溶液に、得られた化合物(H) 11.3 g (0.015 モル) とエチルジイソプロピルアミン 2.8 ml (0.015 モル) をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解した溶液を反応液の温度が  $5^{\circ}\text{C}$  以上にならない速度で滴下した。滴下後、室温にて 30 分間攪拌した。反応液を  $5^{\circ}\text{C}$  以下に冷却し、エチルジイソプロピルアミン 2.8 ml (0.015 モル) および 4-N, N-ジメチルアミノピリジン 0.3 g (2.4 ミリモル) を加え、続いて 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン二水和物 0.74 g (4.6 ミリモル) を硫酸ナトリウムで脱水したテトラヒドロキシフラン溶液 10 ml を滴下した。滴下後、反応液を室温で 3 時間攪拌した後、反応液を水 200 ml にあけ、酢酸エチル 200 ml で抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン/酢酸エチル = 6/1) で精製し、化合物(34)を 8.2 g (3.4 ミリモル) 得た。融点は、 $113 \sim 116^{\circ}\text{C}$  であった。

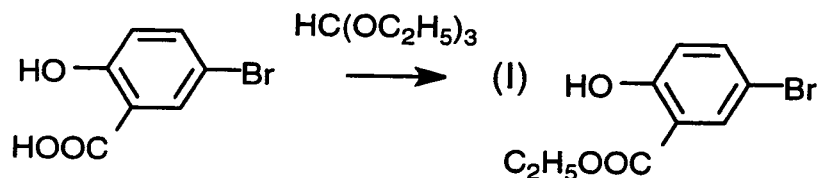
$\text{CDCl}_3$  を溶媒とする  $^1\text{H-NMR}$  (TMS = 0 ppm.) : 8.25 (d, 3H) ; 7.73 (d, 3H) ; 7.50 (d, 6H) ; 7.35 (d, 6H) ; 7.27 (s, 3H) ; 7.10 (s, 3H) ; 7.00 (d, 3H) ; 4.33 (bs, 6H) ; 3.40~4.20 (m, 12H) ; 1.50~1.90 (m, 6H) ; 0.88 (t, 9H)

【0113】

[合成例4]

【0114】

【化70】



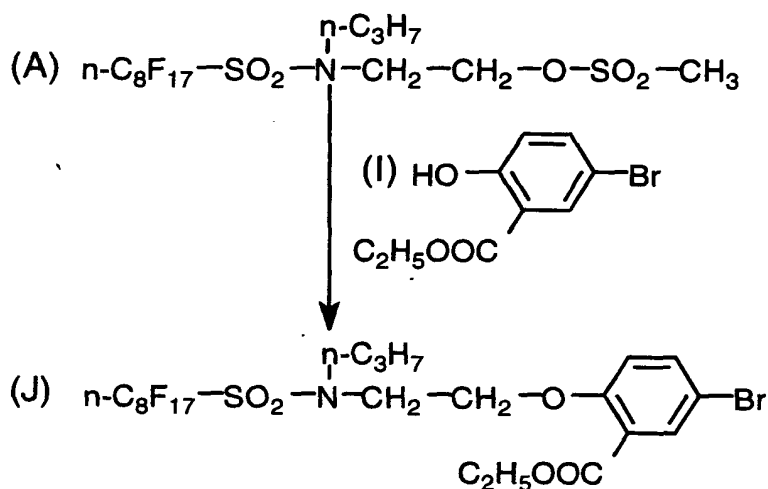
【0115】

(化合物 (I) の合成)

5-ブロモサリチル酸 56 g (0.26 モル) とオルト蟻酸エチル 100 ml とを混合し、140℃で3時間加熱攪拌した。反応液を減圧下で加熱しながら濃縮し、化合物 (I) 63 g (0.26 モル) を得た。

【0116】

【化71】



【0117】

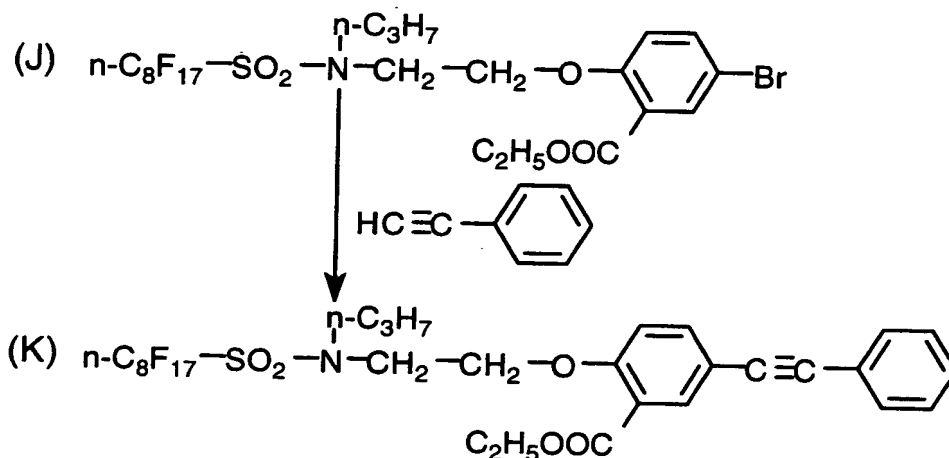
(化合物 (J) の合成)

合成例3で得られた化合物 (A) と得られた化合物 (I) 13 g (0.053 モル) とをN, N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解し、炭酸カリウム 30 g (0.21 モル) を加えて120℃にて3時間加熱攪拌した。反応液を水 1 リットルにあけ、酢酸エチル 1 リットルで抽出した。有機相を4%希塩酸で洗い、有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン/酢酸エチル=10/1) で精製し、化合物 (J) を41 g (0.05 モル) 得た。

【0118】



【化 7 2】



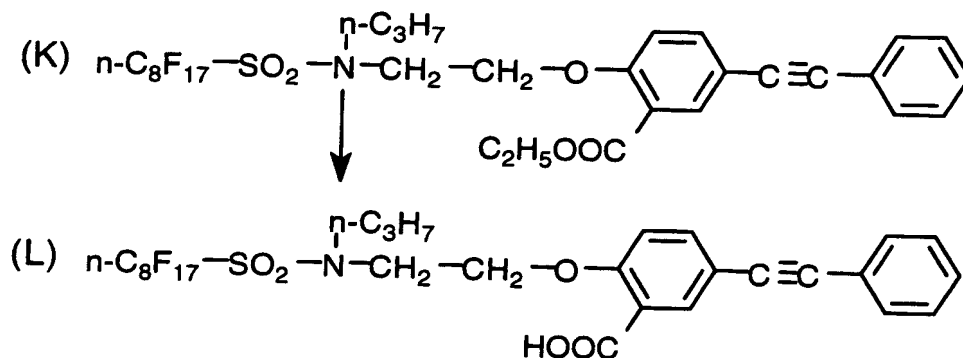
【0119】

(化合物 (K) の合成)

得られた化合物 (J) 38.4 g (0.047 モル) とフェニルアセチレン 5.2 g (0.051 モル) とをトリエチルアミン 30 ml に加え、攪拌して溶解した。得られた溶液に、ビストリフェニルホスフィンジクロロパラジウム 0.1 g、ヨウ化銅 0.01 g、トリフェニルホスフィン 0.2 g を加えて、120℃ で 3 時間加熱攪拌した。反応液を水 500 ml にあけ、濃塩酸 20 ml を加えて酢酸エチル 500 ml で抽出し、有機相を減圧下で乾燥し、化合物 (K) を油状物として得た。化合物 (K) は精製せず、このまま次工程に用いた。

【0120】

【化 7 3】



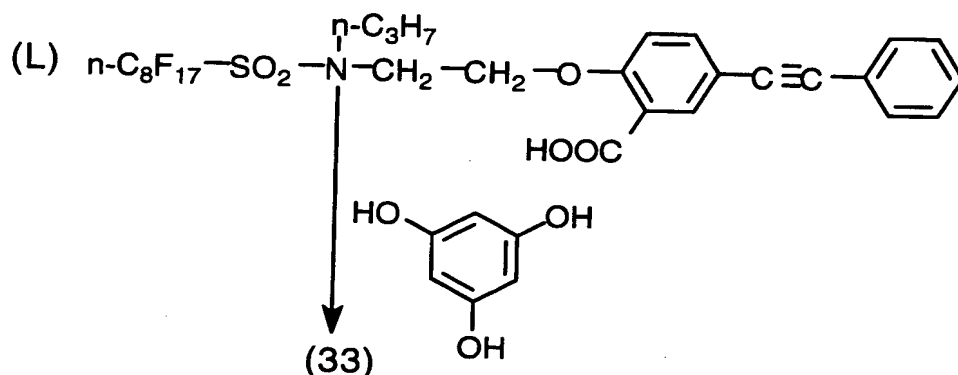
## 【0121】

## (化合物 (L) の合成)

得られた化合物 (K) をエタノール 200 ml に溶解し、その溶液に水酸化ナトリウム 12 g (0.3 モル) を水 200 ml に溶解したアルカリ水溶液を加え、80℃にて1時間加熱攪拌した。反応液を冷却後、反応液に水 200 ml および濃塩酸 30 ml を加えて、酢酸エチル 500 ml で抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン/酢酸エチル = 4/1) で精製し、化合物 (L) を 28 g (0.035 モル) 得た。

## 【0122】

## 【化 74】



## 【0123】

## (化合物 (33) の合成)

メタンスルホニルクロリド 1.16 ml (0.015 モル) をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、-5℃以下に冷却した。溶液に、得られた化合物 (L) 12.1 g (0.015 モル) とエチルジイソプロピルアミン 2.8 ml (0.015 モル) をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解した溶液を反応液の温度が 5℃以上にならない速度で滴下した。滴下後、室温にて 30 分間攪拌した。反応液を 5℃以下に冷却し、エチルジイソプロピルアミン 2.8 ml (0.015 モル) および 4-N, N-ジメチルアミノピリジン 0.3 g (2.4 ミリモル) を加え、続いて 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン二水和物 0.74 g (4.6 ミ

リモル)を硫酸ナトリウムで脱水したテトラヒドロキシフラン溶液10mlを滴下した。滴下後、反応液を室温で3時間攪拌した後、反応液を水200mlにあげ、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=6/1)で精製し、化合物(33)を8g(3.3ミリモル)得た。融点は、148℃であった。

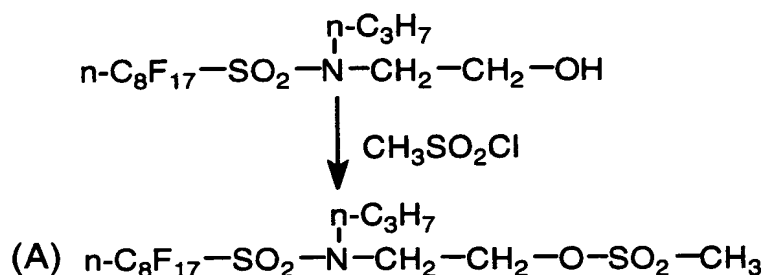
CDC1<sub>3</sub>を溶媒とする<sup>1</sup>H-NMR(TMS=0ppm.): 8.60(s, 3H); 7.95(d, 3H); 7.85(d, 3H); 7.60(t, 3H); 7.40~7.52(m, 6H); 7.27(s, 3H); 4.40(bs, 6H); 3.72~4.10(m, 6H); 3.56(t, 6H); 1.50~1.90(m, 6H); 0.80(t, 9H)

【0124】

[合成例5]

【0125】

【化75】



【0126】

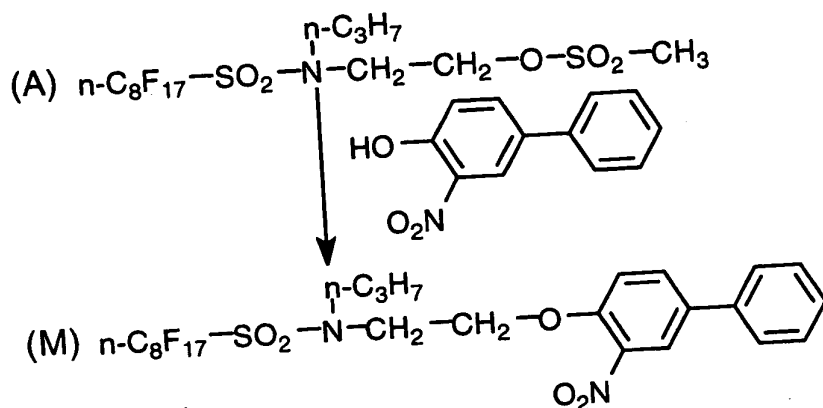
(化合物(A)の合成)

フッ素系界面活性剤(メガファックF-104、大日本インキ化学工業(株)製)58.6g(とトリエチルアミン12.14gとをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、氷冷下、攪拌した。メタンスルホニルクロリド12.6gを約23分かけて滴下したところ、白沈が生じ、若干発熱した。滴下終了後、氷冷下にて50分環、室温にて15分間攪拌した。TLCにて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出および分液の後、有機相を飽和食

塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮したところ、目的とする化合物 (A) を無色のワックス状固体として得た。収量は 66.57 g、収率はほぼ定量的であった。構造は、NMR と質量スペクトルで確認した。

【0127】

【化76】



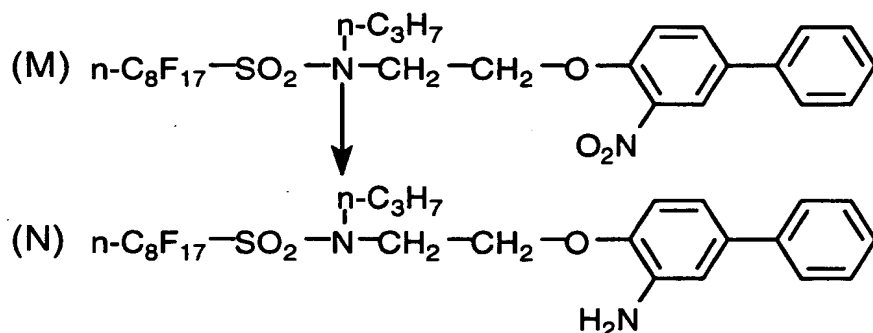
【0128】

(化合物 (M) の合成)

2-ニトロ-4-フェニルフェノール 8.61 g、得られた化合物 (A) 31.84 g および炭酸カリウム 8.9 g に、ジメチルホルムアミド 150 ml を加え、100℃にて5時間加熱した。TLCにて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、アセトニトリルにて再結晶したところ、目的とする化合物 (M) を淡黄色結晶として得た。収量は 27.29 g、収率は 87% であった。構造は NMR および質量スペクトルで確認した。

【0129】

【化 7 7】



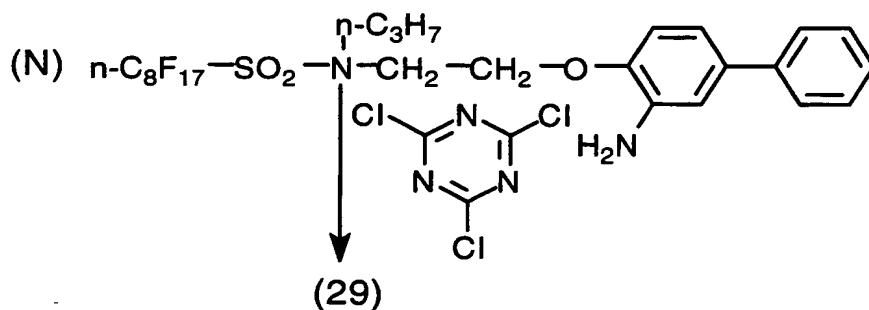
【0130】

(化合物 (N) の合成)

還元鉄 16 g、塩化アンモニウム 1.6 g、水 20 ml、イソプロピルアルコール 200 ml を蒸気浴上にて加熱還流しながら攪拌し、その中に得られた化合物 (M) を少しずつ加えた。2.5 時間加熱還流し、TLC にて反応の終了を確認した後、反応液を熱いままセライトにて濾過し、テトラヒドロフランにて洗浄した。これを濃縮したところ、目的とする化合物 (N) を灰色結晶として得た。収量は 16.56 g であった。化合物 (N) は精製せず、このまま次工程に用いた。

【0131】

【化 7 8】



【0132】

(化合物 (29) の合成)

得られた化合物 (N)、炭酸カリウム 3.59 g および塩化シアヌル 1.11 g にメチルエチルケトン 100 ml を加え、3 時間加熱還流した。TLC にて反

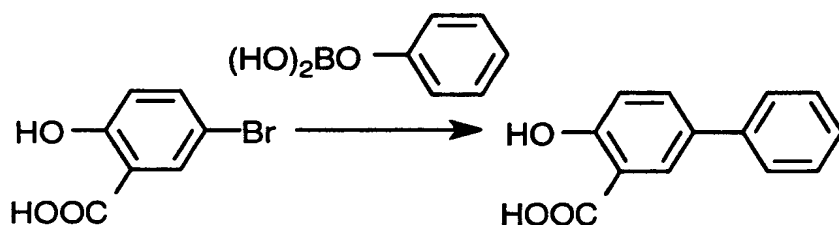
応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製したところ、目的とする化合物（29）を粘稠な油状物として得た。収量は8.79 gであった。構造は質量スペクトルで確認した。

【0133】

[合成例6]

【0134】

【化79】



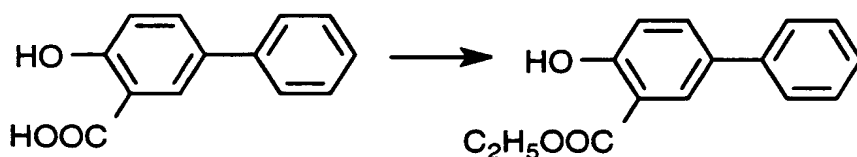
【0135】

（5-フェニルサリチル酸の合成）

5-ブロモサリチル酸 21.7 g、フェニル硼酸 13.41 g および炭酸カリウム 15.28 g を水 400 ml に溶解し、40 分間室温にて攪拌した。TLC にて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、アセトニトリルにて再結晶したところ、目的とする4-フェニルサリチル酸を無色結晶として得た。収量は18.58 g、収率は87%であった。構造は質量スペクトルで確認した。

【0136】

【化80】



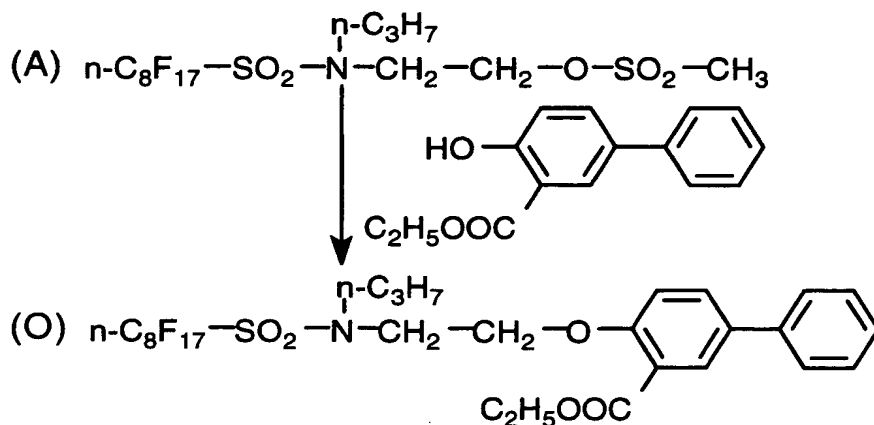
## 【0137】

## (5-フェニルサリチル酸エチルの合成)

5-フェニルサリチル酸 18.58 g に、エタノール 350 ml、トルエン 100 ml および濃硫酸 42 ml を加え、14 時間加熱還流した。TLC にて原料が大半消失したことを確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を水および飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、エタノールにて再結晶したところ、目的とする 5-フェニルサリチル酸エチルを無色結晶として得た。収量は 11.53 g、収率は 55% であった。構造は、NMR および質量スペクトルで確認した。

## 【0138】

## 【化 81】



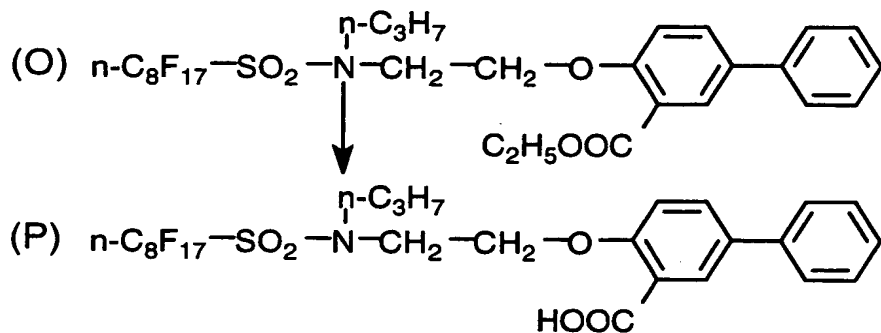
## 【0139】

## (化合物 (O) の合成)

5-フェニルサリチル酸エチル 11.46 g、合成例 5 で得た化合物 (A) 34.03 g、炭酸カリウム 11.2 g およびジメチルホルムアミド 150 ml を 100℃ にて加熱攪拌した。TLC にて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、アセトニトリルにて再結晶したところ、目的とする化合物 (O) を無色結晶として得た。収量は 33.10 g、収率は 86% であった。構造は、NMR および質量スペクトルで確認した。

【0140】

【化82】



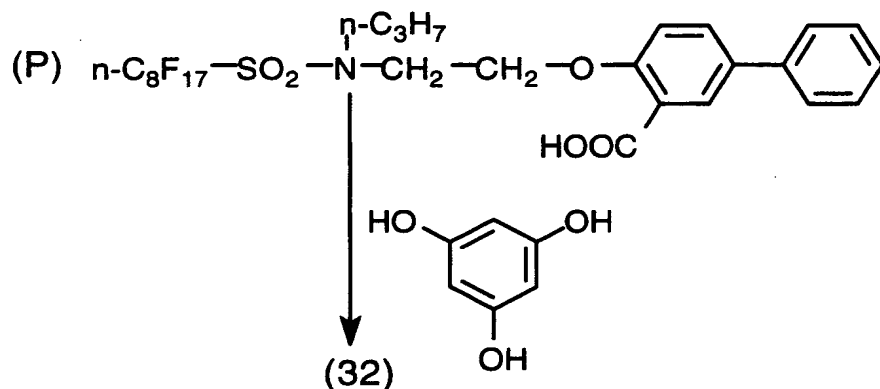
【0141】

(化合物 (P) の合成)

化合物 (O) 15.8 g を 20 ml のテトラヒドロフランに溶解し、氷冷下、攪拌した。この中に 20 ml の水に溶解した 4.0 g の水酸化ナトリウムを加えた。反応液を 60℃ に加熱し、2 時間攪拌した。TCL にて反応の終了を確認した後、反応液中に希塩酸を滴下した。析出した白色結晶を濾過し、水洗した。終了は 1.27 g、収率は定量的であった。

【0142】

【化83】



【0143】

(化合物 (32) の合成)

化合物 (P) 7.03 g を塩化メチレン 60 ml に溶解し、ジメチルホルムア



ミドを一滴加え、窒素気流にて室温下、オキサリクロリド 1.2 ml を滴下した。反応液を 2.5 時間加熱還流した。TLC にて反応の終了を確認した後、60℃にて塩化メチレンを減圧留去した。得られた白色固体をテトラヒドロフラン 80 ml に溶解し、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン 0.38 g およびピリジン 5 ml を加え、60℃にて 6 時間攪拌した。反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注ぎ、抽出、分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（溶出液：クロロホルム／ヘキサン＝4／3）にて精製後、アセトニトリルにて再結晶したところ、目的とする化合物（32）を無色結晶として得た。収量は 3.24 g、収率は 45% であった。構造は、NMR および質量スペクトルで確認した。

## 【0144】

## 〔液晶組成物〕

液晶組成物は、液晶性分子と液晶配向促進剤とを含む。二種類以上の液晶性分子を併用してもよい。また、二種類以上の液晶配向促進剤を併用してもよい。

液晶配向促進剤は、液晶性分子の量の 0.01 乃至 20 質量%の量で使用する。使用量は、0.1 乃至 5 質量%の量であることが好ましい。

液晶性分子としては、ディスコティック液晶性分子または棒状液晶性分子を用いることが好ましい。また、液晶性分子は、重合性基を有することも好ましい。

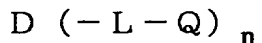
## 【0145】

ディスコティック液晶性分子は、様々な文献（C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981) ; 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第 5 章、第 10 章第 2 節(1994) ; B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985) ; J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)）に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平 8-27284 公報に記載がある。

ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入す

る。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性分子は、下記式で表わされる化合物であることが好ましい。

【0146】



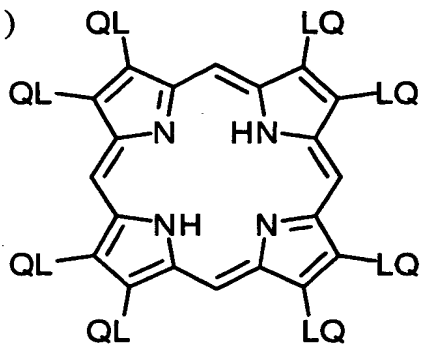
式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Qは重合性基であり；そして、nは4乃至12の整数である。

上記式の円盤状コア（D）の例を以下に示す。以下の各例において、LQ（またはQL）は、二価の連結基（L）と重合性基（Q）との組み合わせを意味する。トリフェニレン（D4）が特に好ましい。

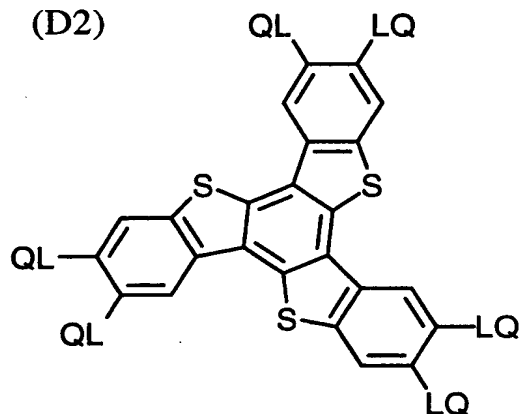
【0147】

【化84】

(D1)



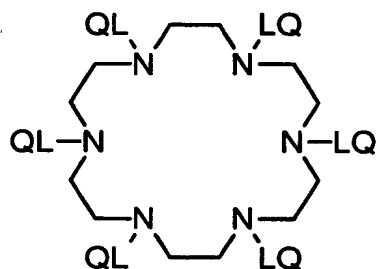
(D2)



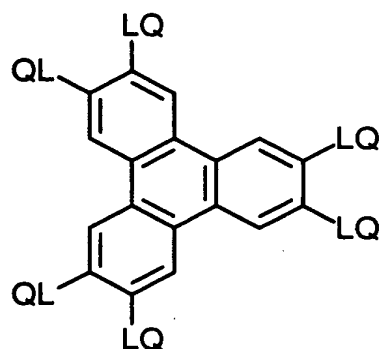
【0148】

【化85】

(D3)

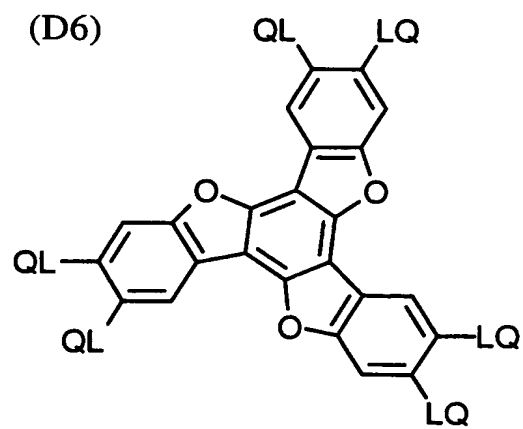
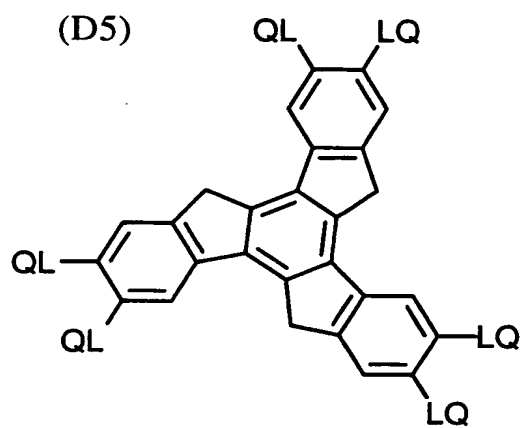


(D4)



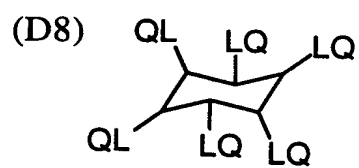
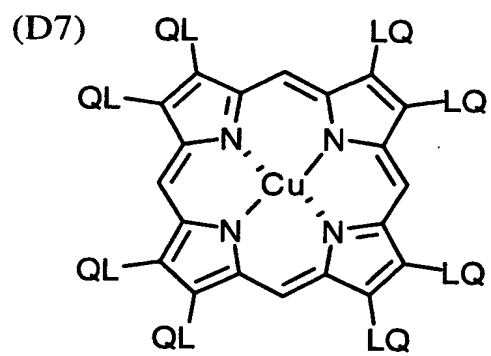
【0149】

【化86】



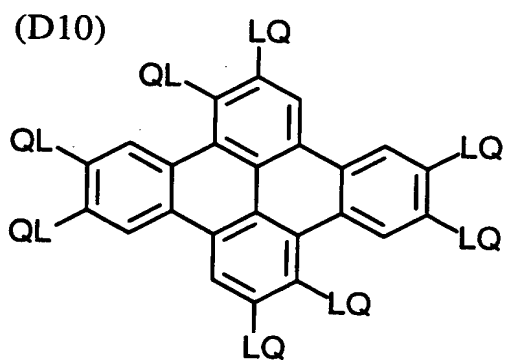
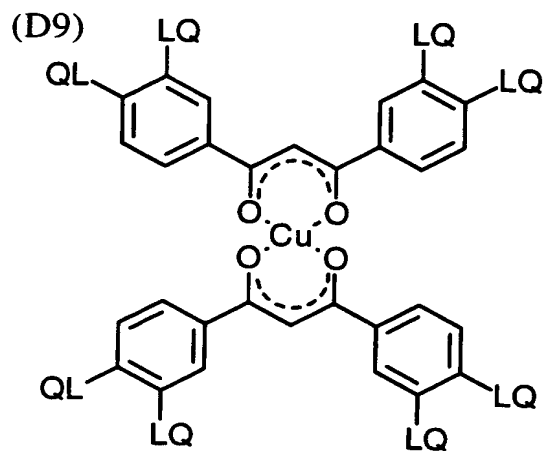
【0150】

【化87】



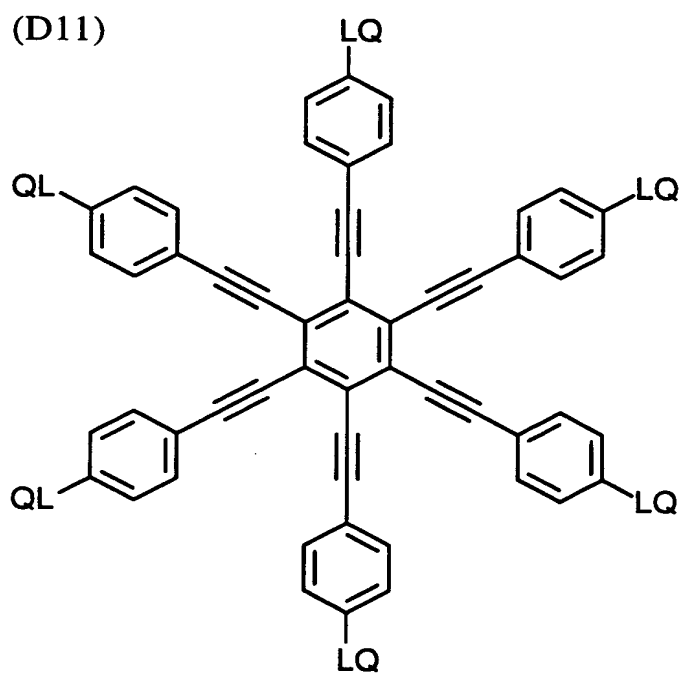
【0151】

【化 8 8】



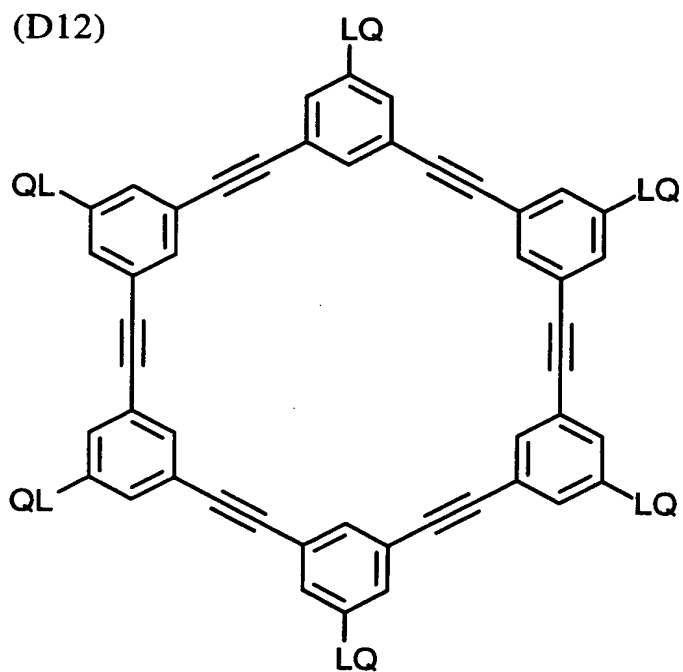
【 0 1 5 2】

【化 8 9】



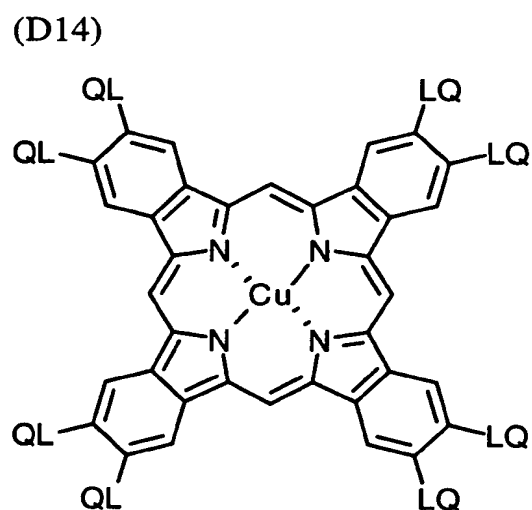
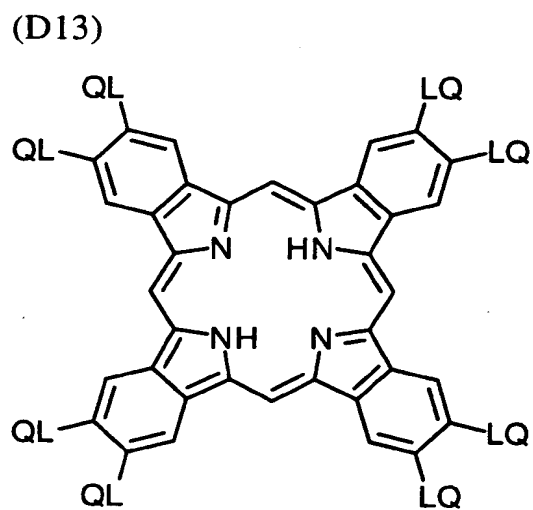
【 0 1 5 3】

【化 9 0】



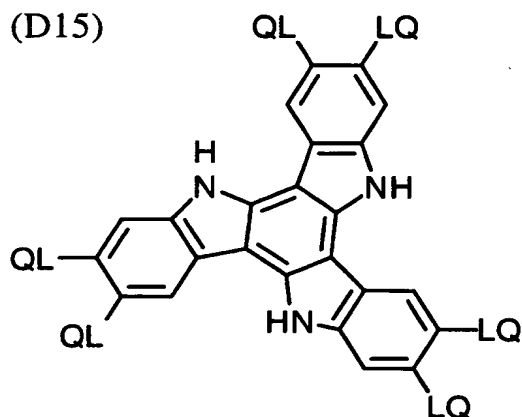
【 0 1 5 4】

【化 9 1】



【 0 1 5 5】

【化 9 2】



【0156】

前記式において、二価の連結基（L）は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基（L）は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基（L）は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ および $-\text{O}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基（例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基）を有していてもよい。

二価の連結基（L）の例を以下に示す。左側が円盤状コア（D）に結合し、右側が重合性基（Q）に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

【0157】

L1:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-$ L2:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-

L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-

L5: -CO-AR-O-AL-

L6: -CO-AR-O-AL-O-

L7: -CO-AR-O-AL-O-CO-

L8: -CO-NH-AL-

L9: -NH-AL-O-

L10: -NH-AL-O-CO-

L11: -O-AL-

L12: -O-AL-O-

L13: -O-AL-O-CO-

## 【0158】

L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-

L15: -O-AL-S-AL-

L16: -O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-

L17: -O-CO-AR-O-AL-CO-

L18: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-

L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-

L20: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-

L21: -S-AL-

L22: -S-AL-O-

L23: -S-AL-O-CO-

L24: -S-AL-S-AL-

L25: -S-AR-AL-

## 【0159】

AL（アルキレン基またはアルケニレン基）に、不斉炭素原子を導入すると、ディスコティック液晶性分子を螺旋状にねじれ配向させることができる。不斉炭素原子を含むAL\*の例を以下に挙げる。左側が円盤状コア（D）側であり、右側が重合性基（Q）側である。\*印を付けた炭素原子（C）が不斉炭素原子であ

る。光学活性は、SとRのいずれでもよい。

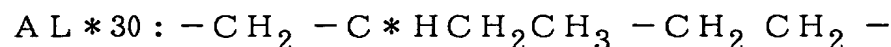
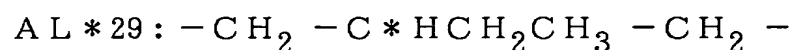
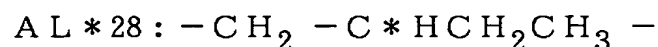
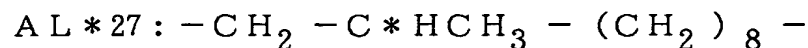
## 【0160】

- AL\*1:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*2:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*3:  $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*4:  $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*5:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2-$   
 AL\*6:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-$   
 AL\*7:  $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*8:  $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*9:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*10:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2-$   
 AL\*11:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-$   
 AL\*12:  $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*13:  $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*14:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2-$   
 AL\*15:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-$

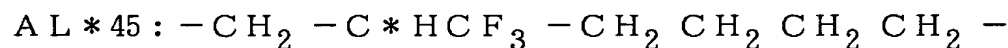
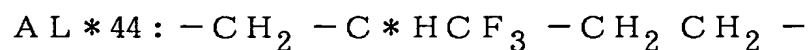
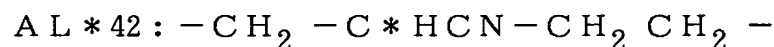
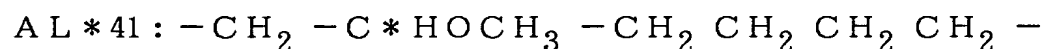
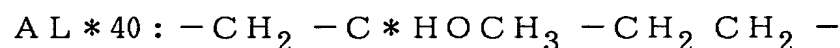
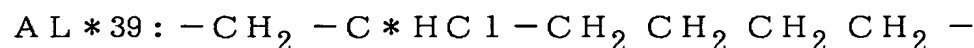
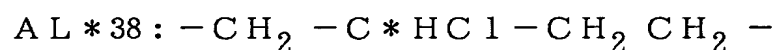
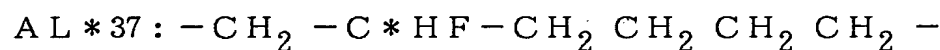
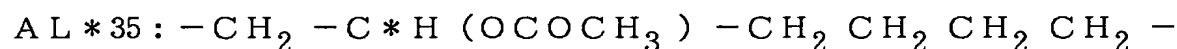
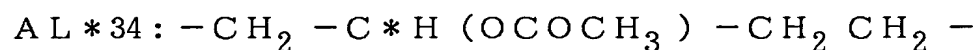
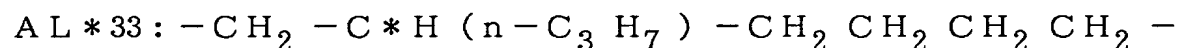
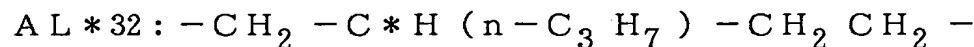
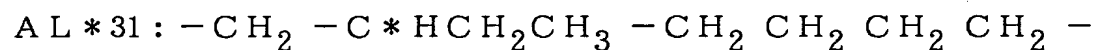
## 【0161】

- AL\*16:  $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-$   
 AL\*17:  $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2-$   
 AL\*18:  $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*19:  $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*20:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*21:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*22:  $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*23:  $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*24:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*25:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 AL\*26:  $-\text{C}^*\text{HCH}_3-(\text{CH}_2)_8-$





【0162】

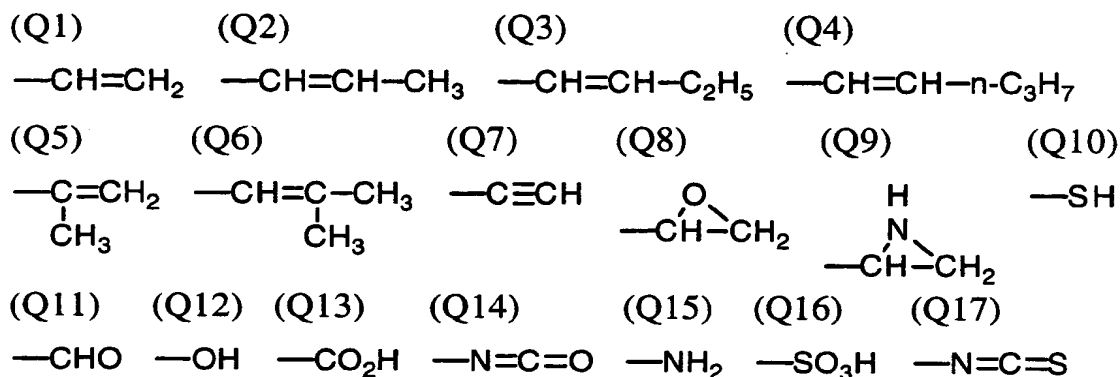


【0163】

前記式の重合性基 (Q) は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基 (Q) の例を以下に示す。

【0164】

## 【化 9 3】



## 【0 1 6 5】

重合性基 (Q) は、不飽和重合性基 (Q 1 ~ Q 7)、エポキシ基 (Q 8) またはアジリジニル基 (Q 9) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (Q 1 ~ Q 6) であることが最も好ましい。

前記式において、n は 4 乃至 12 の整数である。具体的な数字は、ディスコティックコア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数の L と Q の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

二種類以上のディスコティック液晶性分子を併用してもよい。例えば、二価の連結基に不斉炭素原子を有する分子と有していない分子を併用することができる。また、重合性基 (Q) を有する分子と有していない分子 (前記式 (I) において Q の代わりに水素原子またはアルキル基を有する分子) を併用してもよい。不斉炭素原子を有し重合性基を有していない分子と、重合性基を有し不斉炭素原子を有していない分子を併用することが特に好ましい。不斉炭素原子を有し重合性基を有していない分子は、実質的には、ディスコティック液晶性分子としてよりもカイラル剤として機能する。

## 【0 1 6 6】

ディスコティック液晶性分子の二価の連結基 (L) に不斉炭素原子を導入する代わりに、不斉炭素原子を含む光学活性を示す化合物 (カイラル剤) を光学的異方性層に添加しても、ディスコティック液晶性分子を螺旋状にねじれ配向させる

ことができる。不斉炭素原子を含む化合物としては、様々な天然または合成化合物が使用できる。不斉炭素原子を含む化合物中には、ディスコティック液晶性分子と同じまたは類似の重合性基を導入してもよい。重合性基を導入すると、ディスコティック液晶性分子を実質的に垂直（ホモジニアス）配向させた後に、固定すると同時に、同じまたは類似の重合反応により不斉炭素原子を含む化合物も光学的異方性層内で固定することができる。

## 【0167】

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラソニル類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

棒状液晶性分子を実質的に垂直に配向させた液晶セルとしては、VA (Vertically Aligned) モードの液晶セルが代表的である。VAモードの液晶セルを用いた液晶表示装置については、日経マイクロデバイスNo. 136、147頁(1996)、特開平2-176625号公報および特許番号第2866372号公報に記載がある。

## 【0168】

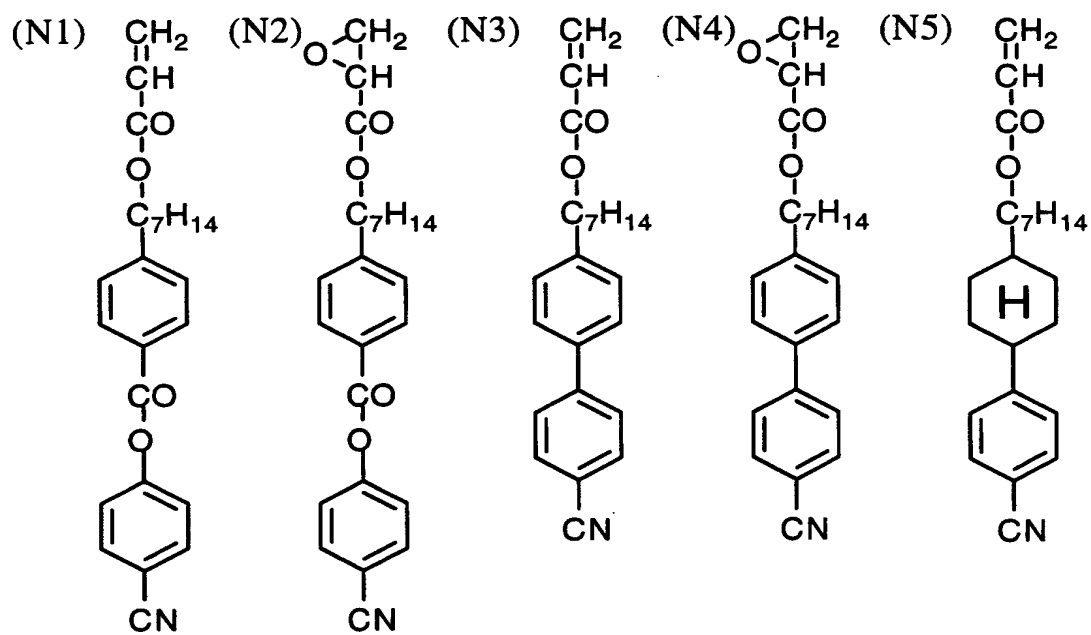
棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001乃至0.7であることが好ましい。棒状液晶性分子も、重合性基を有することが好ましい。重合性基の例は、ディスコティック液晶性分子の重合性基(Q)の例と同様である。

棒状液晶性分子は、短軸方向に対してほぼ対称となる分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒状分子構造の両端に重合性基を有することが好ましい。

以下に、棒状液晶性分子の例を示す。

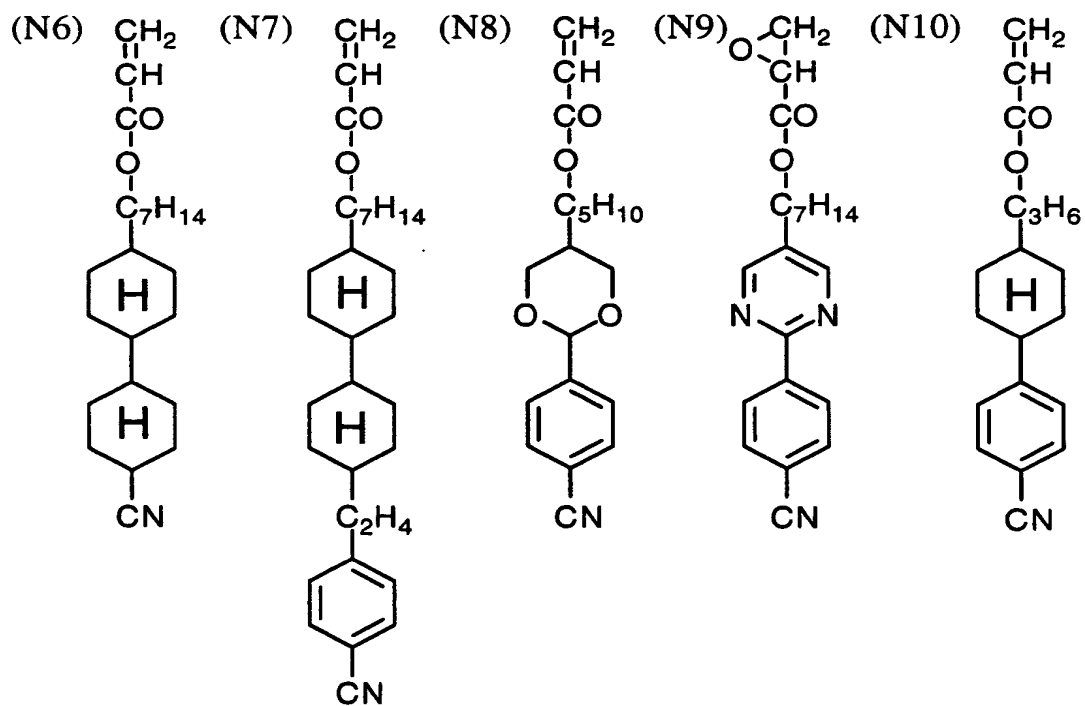
## 【0169】

【化 9 4】



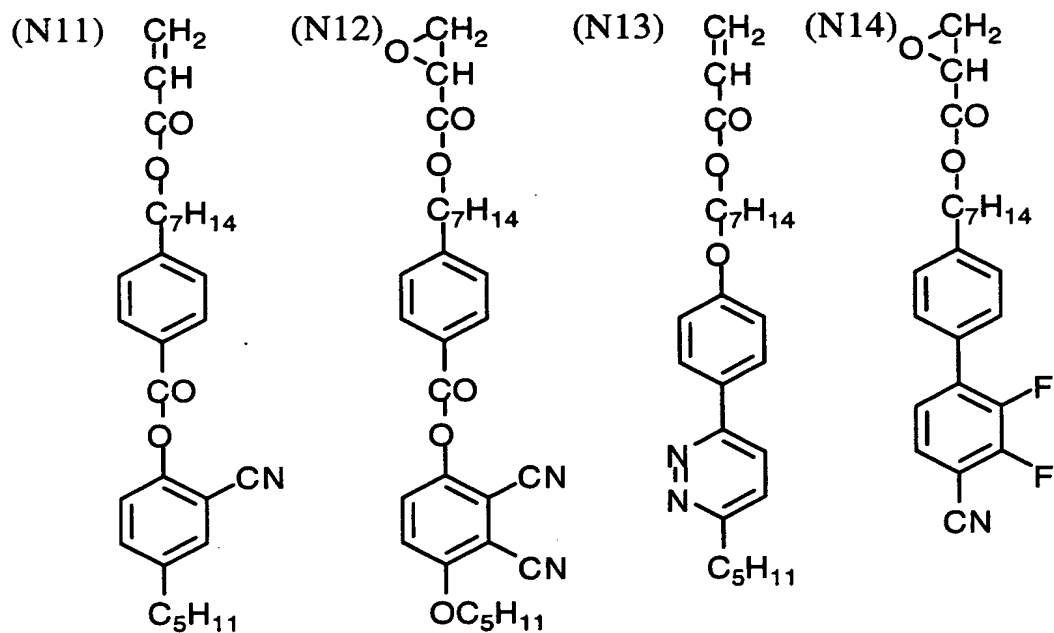
【0170】

【化 9 5】



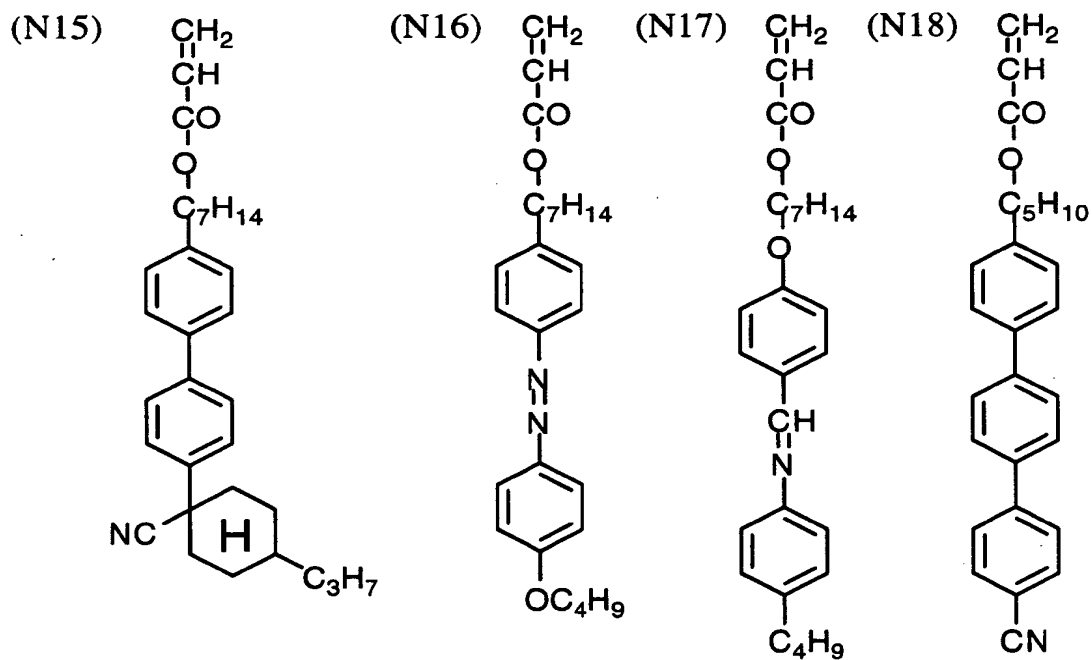
【0171】

【化 9 6】



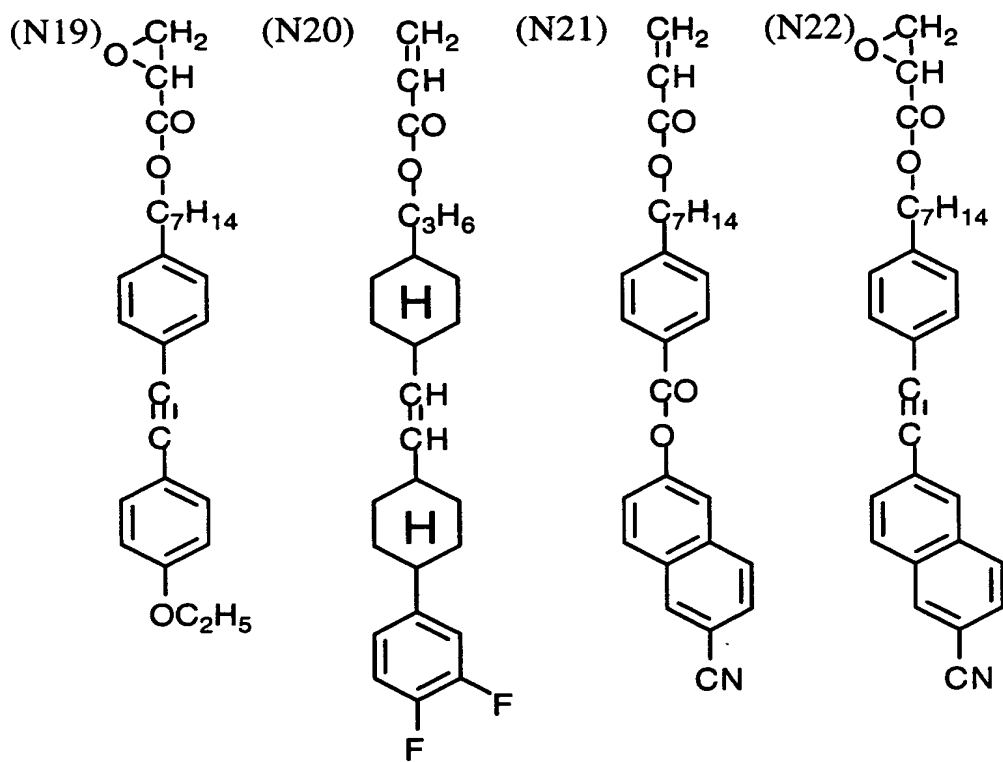
【0172】

【化 9 7】



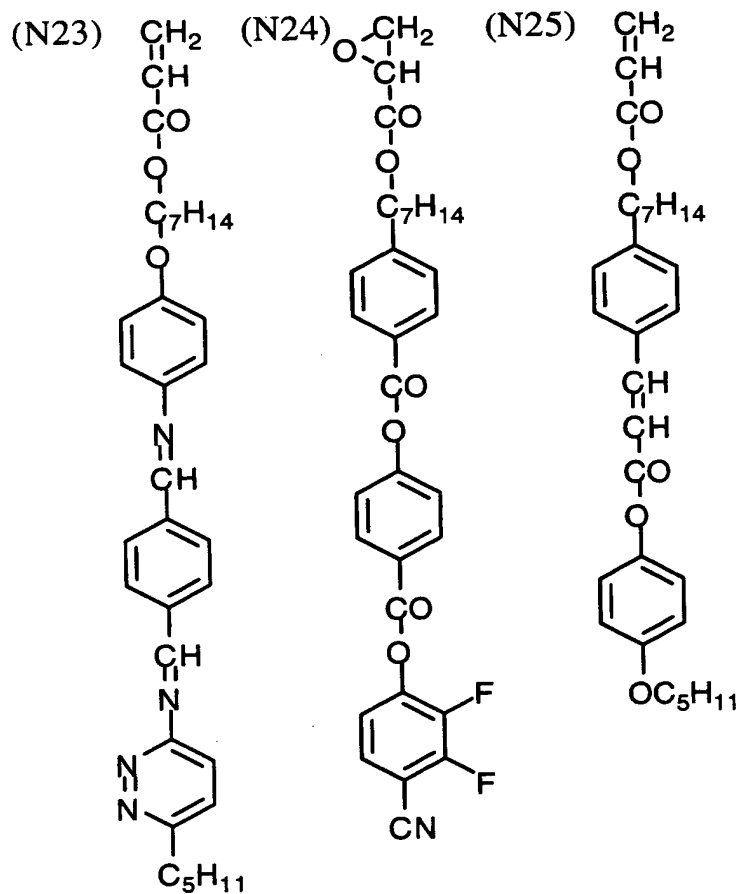
【0173】

【化 9 8】



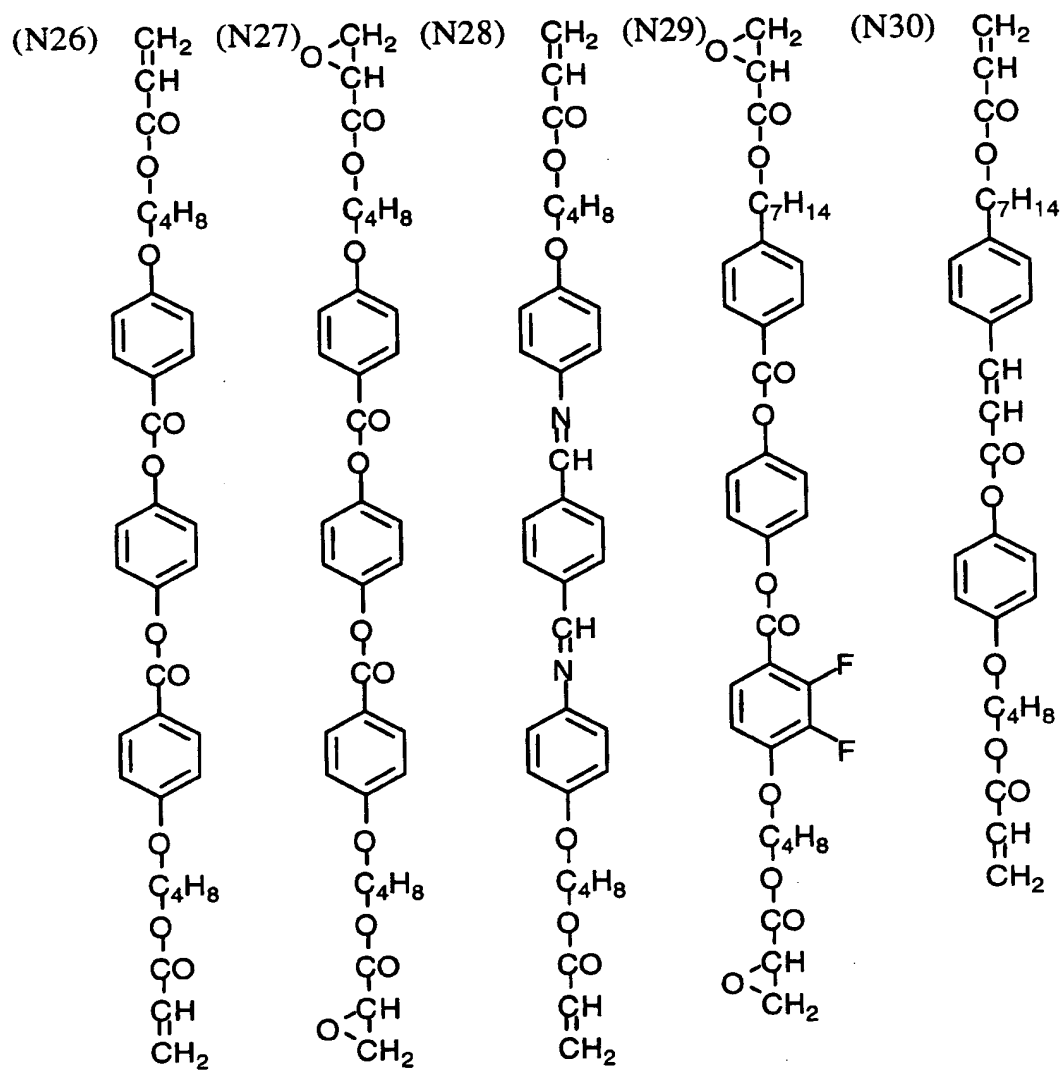
【 0 1 7 4】

【化 9 9】



【0175】

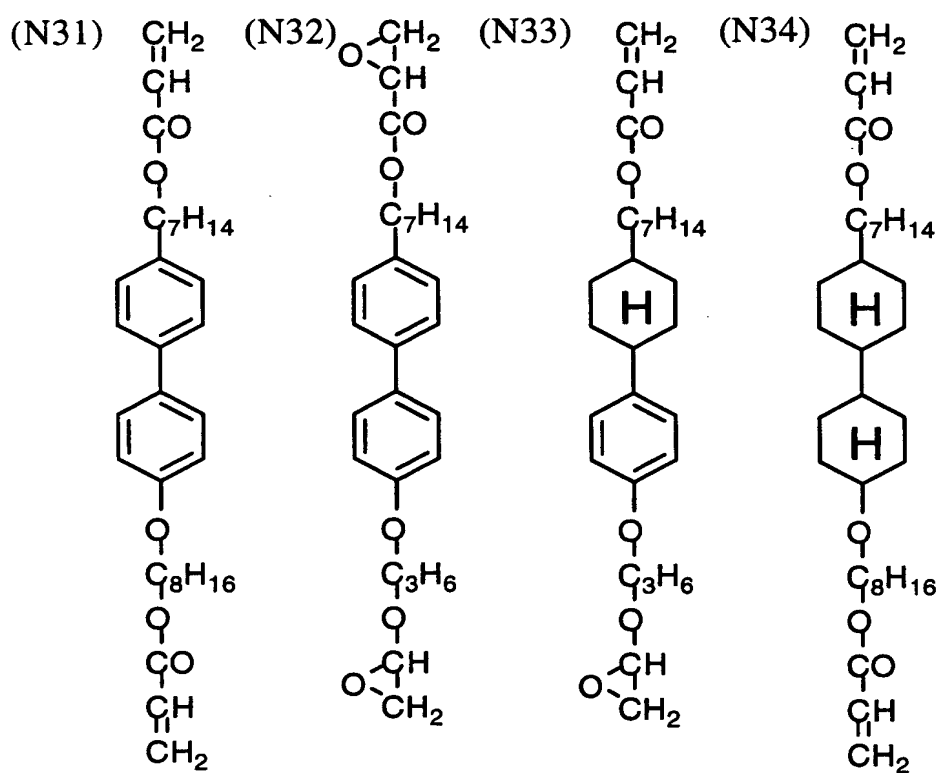
【化 1 0 0】



【 0 1 7 6】

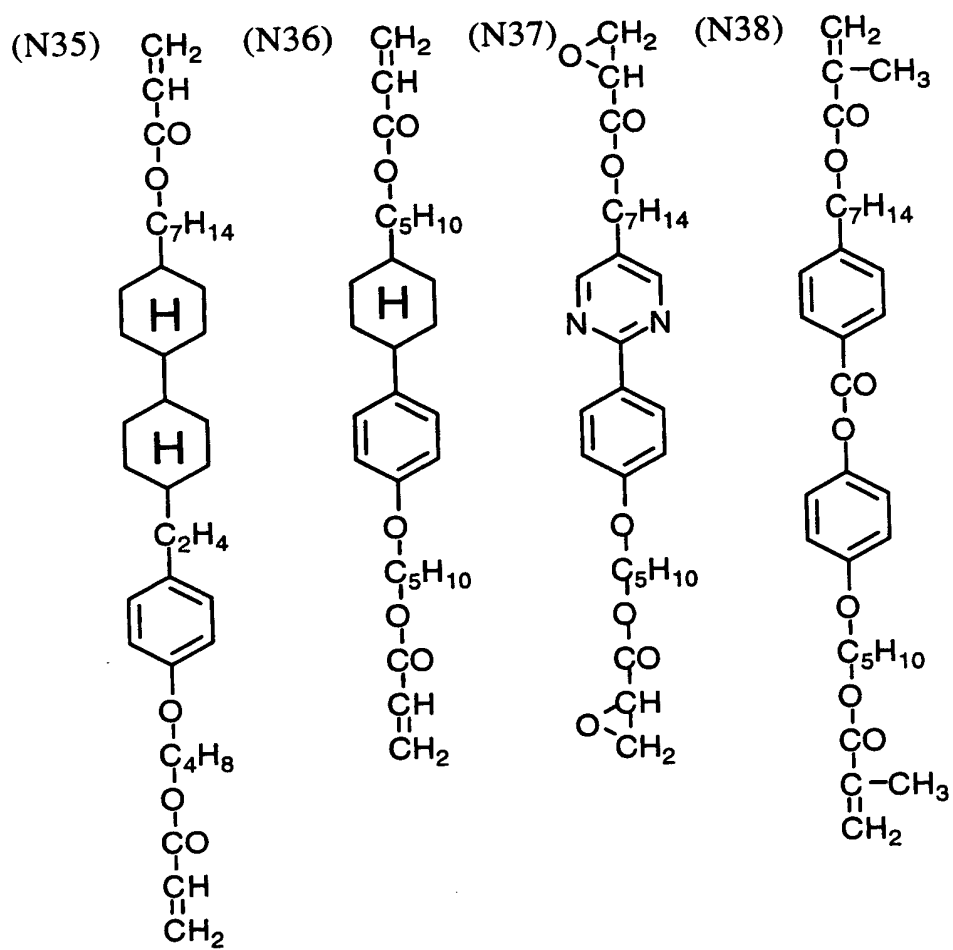


【化 1 0 1】



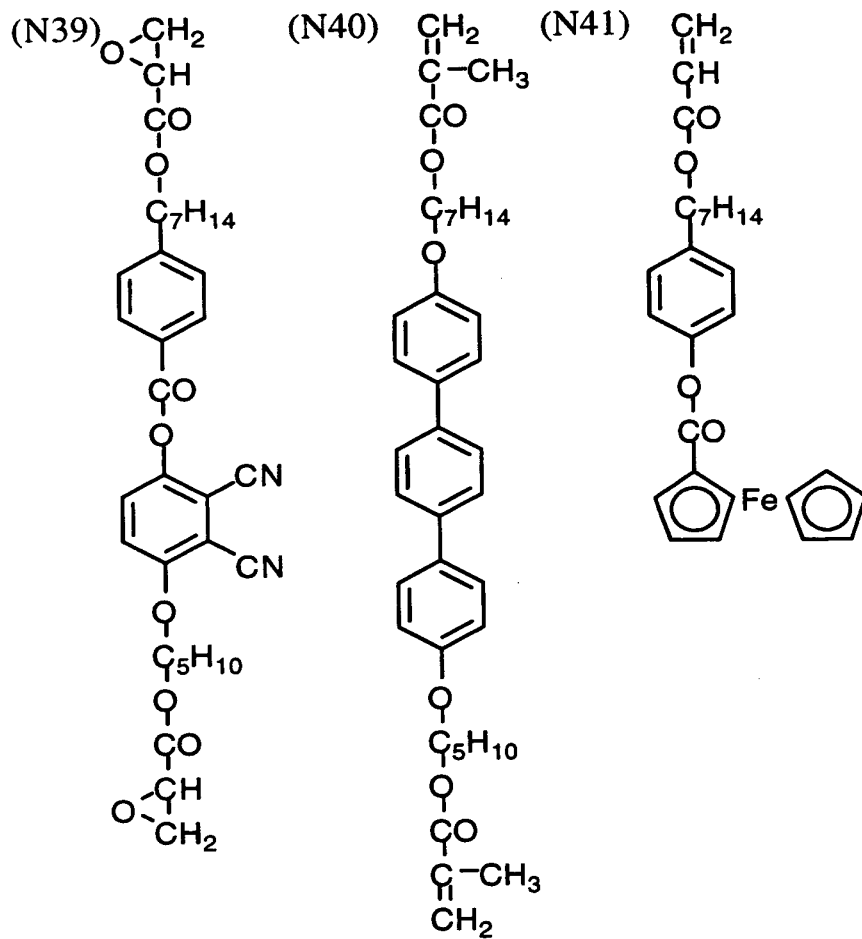
【 0 1 7 7】

【化 1 0 2】



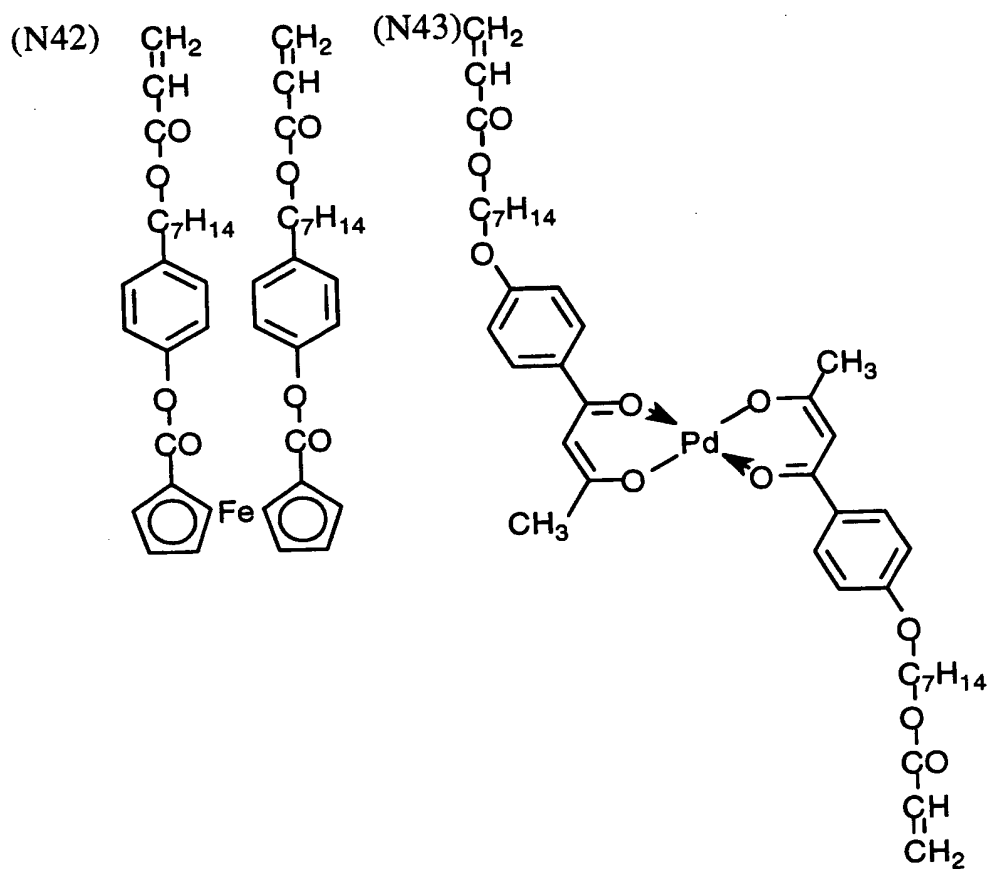
【 0 1 7 8 】

【化 1 0 3】



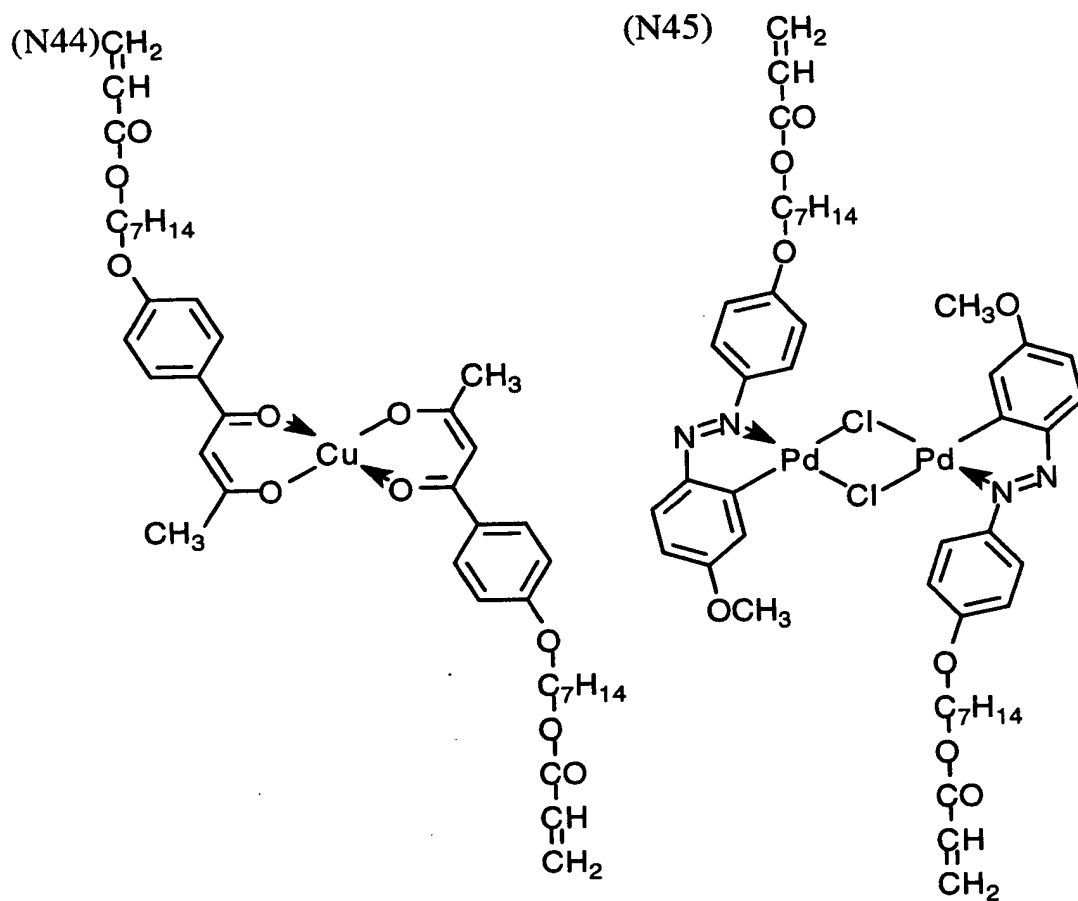
【 0 1 7 9】

【化 104】



【0180】

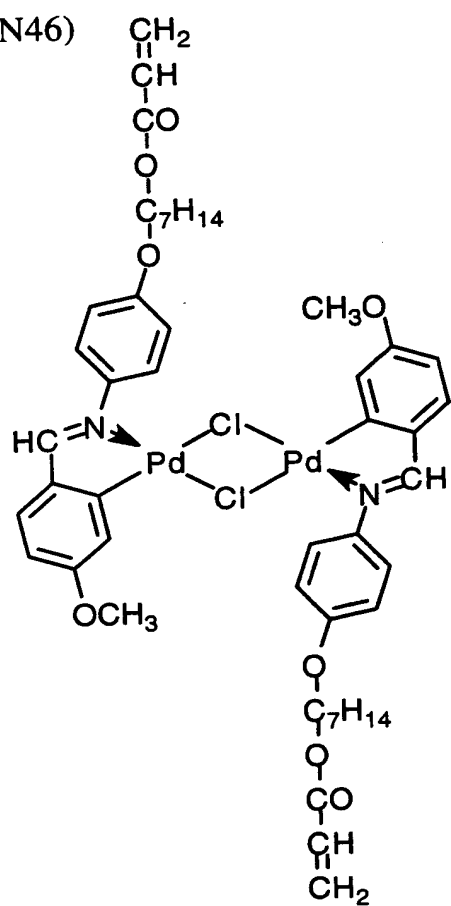
【化 105】



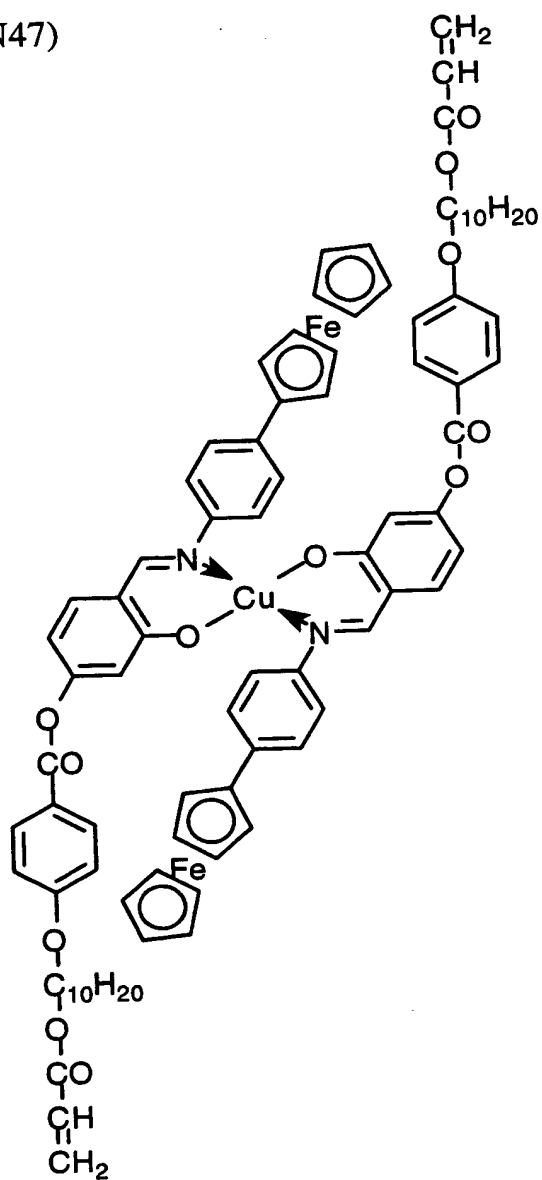
【0181】

【化 106】

(N46)

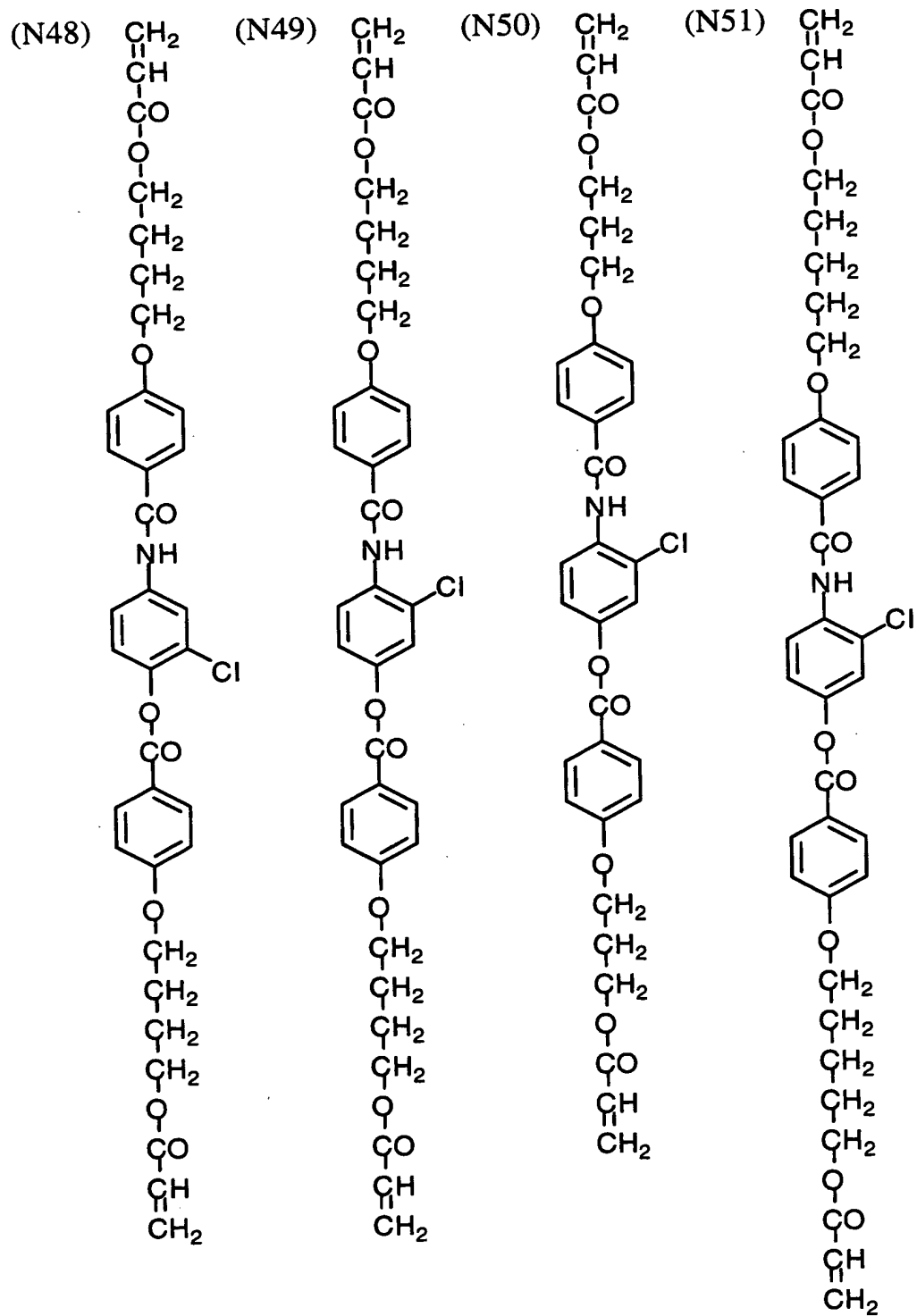


(N47)



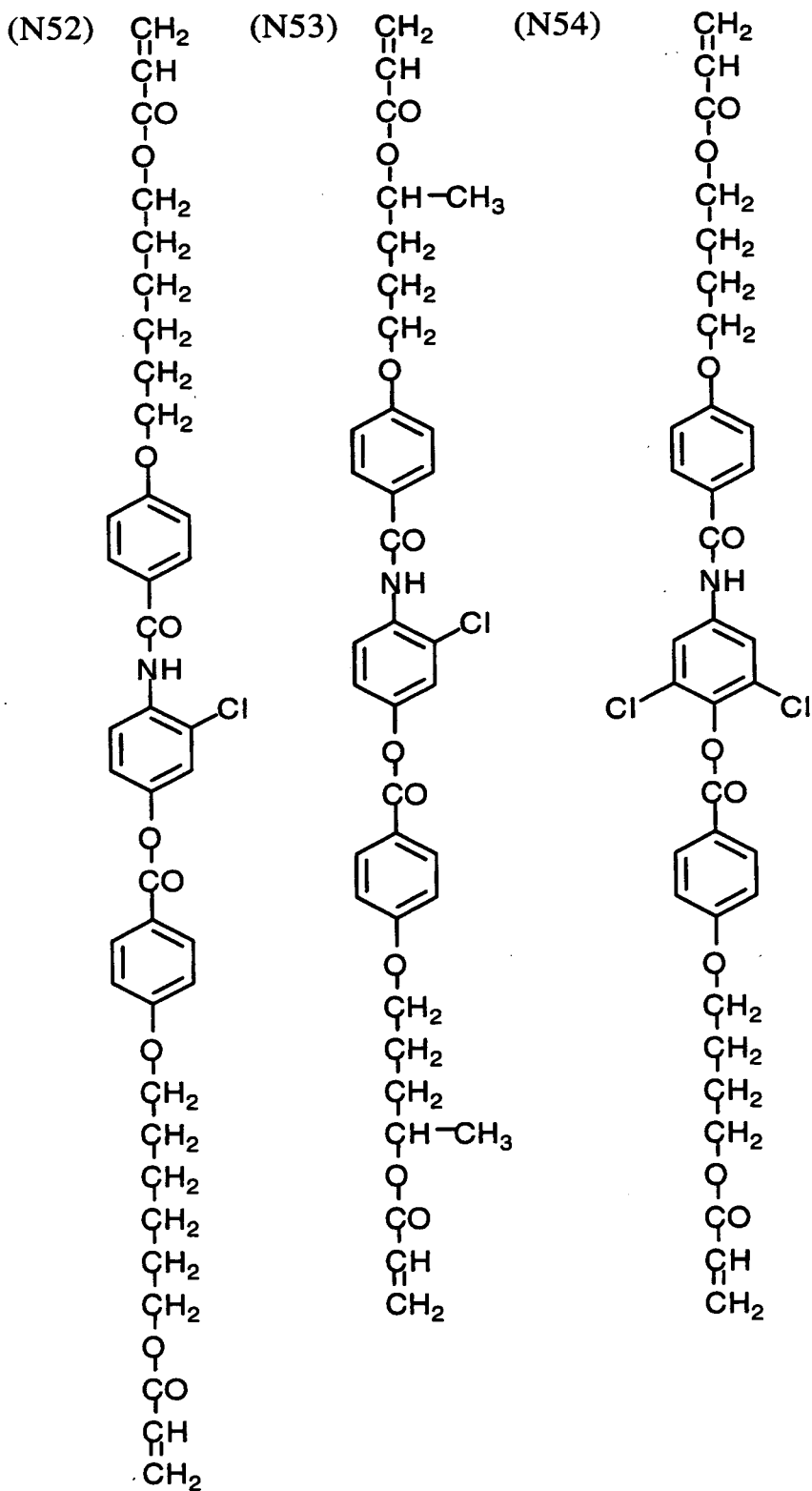
【0182】

【化 107】



【0183】

【化 108】

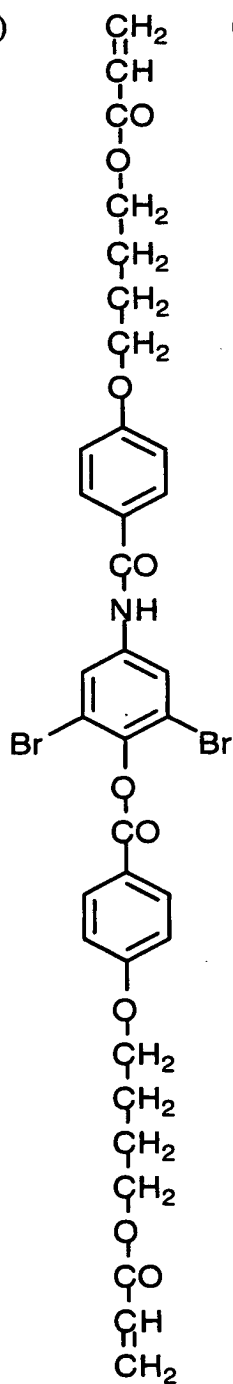




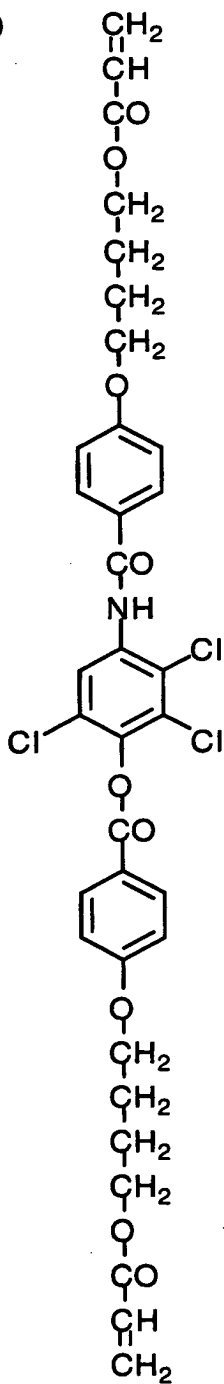
【0184】

【化109】

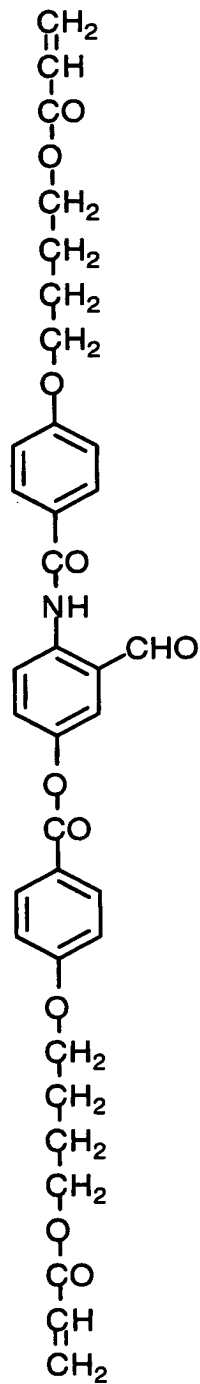
(N55)



(N56)



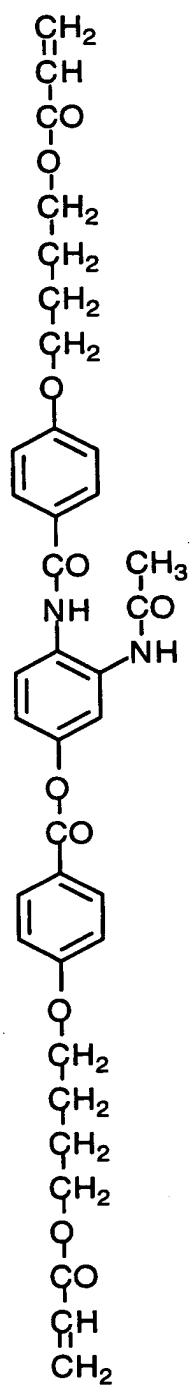
(N57)



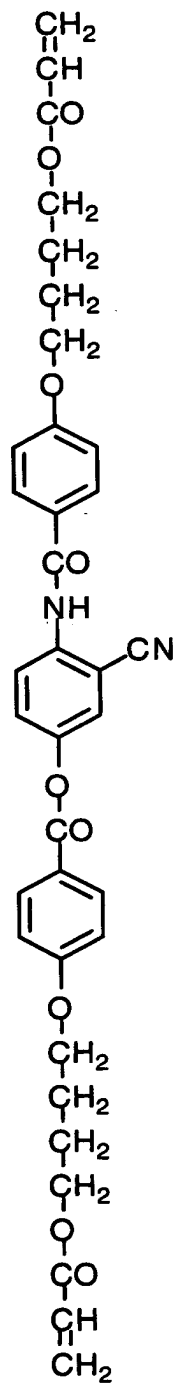
【0185】

【化 110】

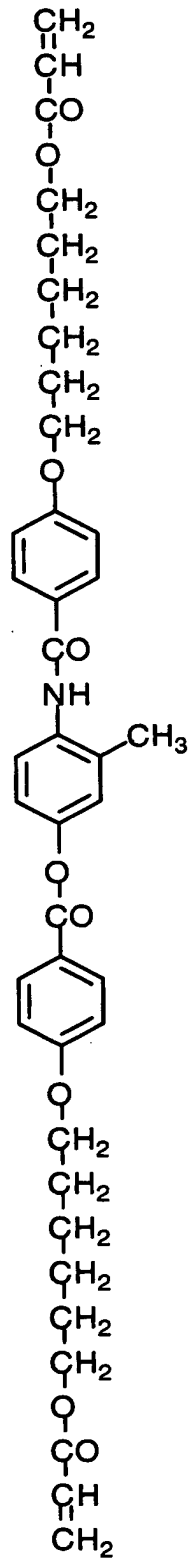
(N58)



(N59)



(N60)

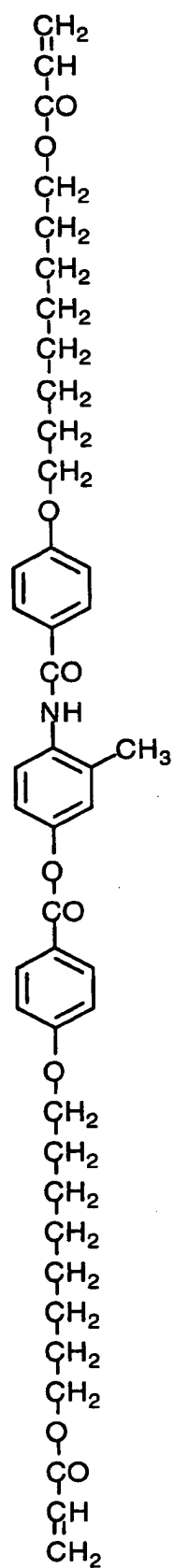


特 2 0 0 0 - 2 0 5 7 0 9

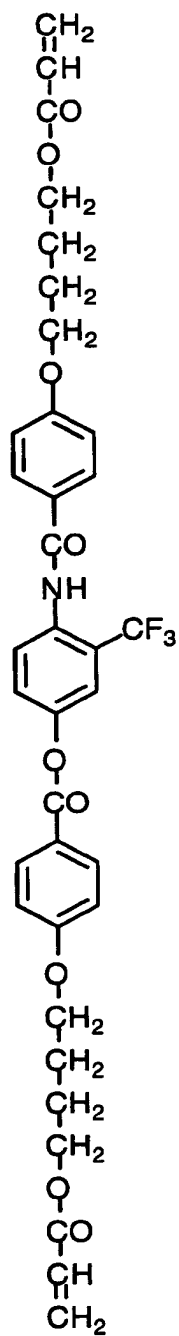
【 0 1 8 6 】

【 化 1 1 1 】

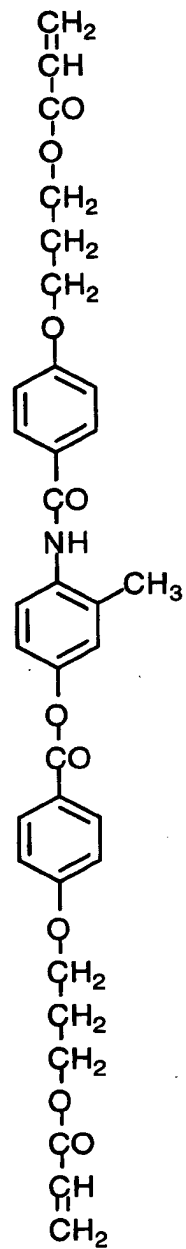
(N61)



(N62)

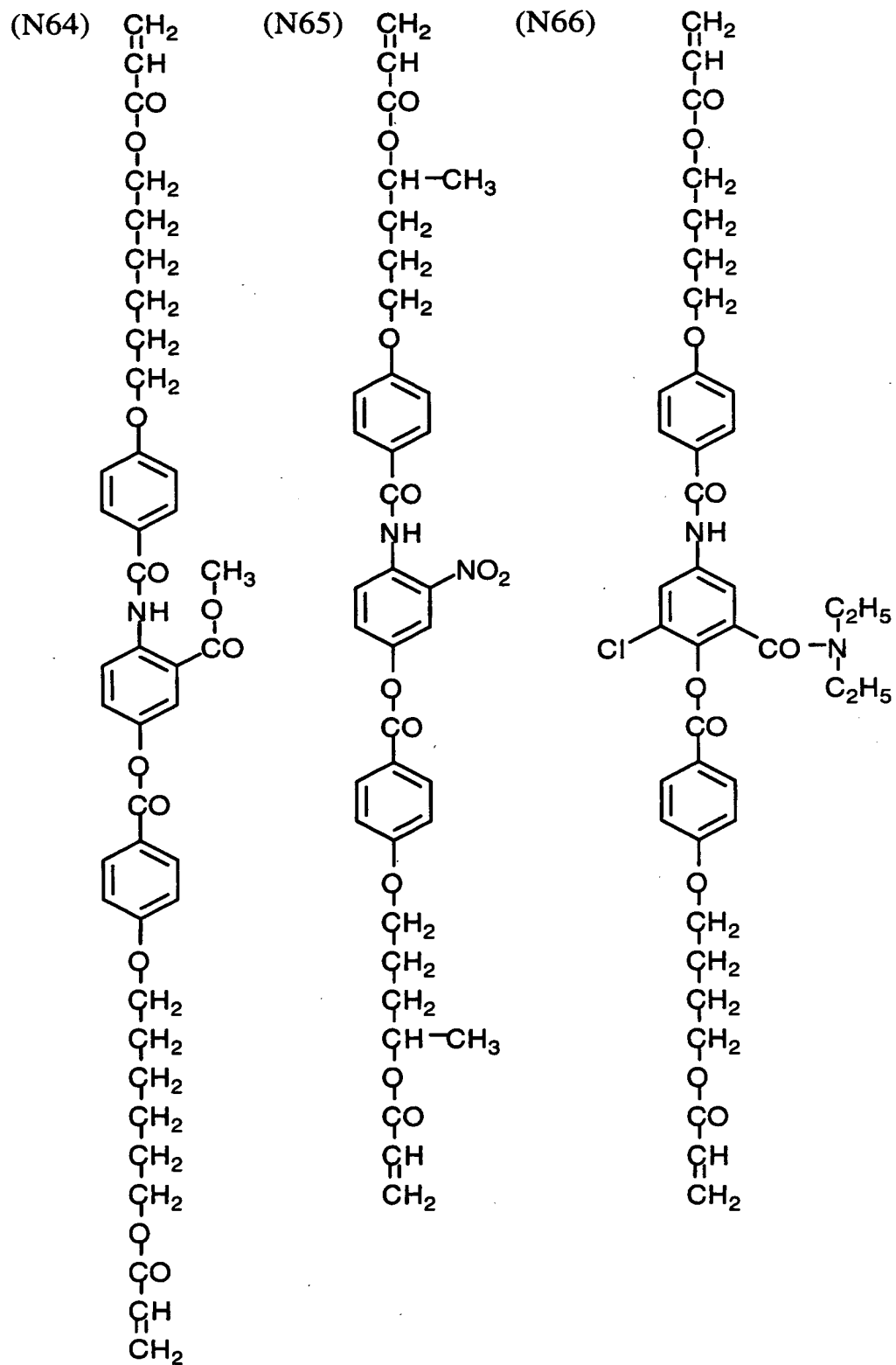


(N63)



【0187】

【化112】

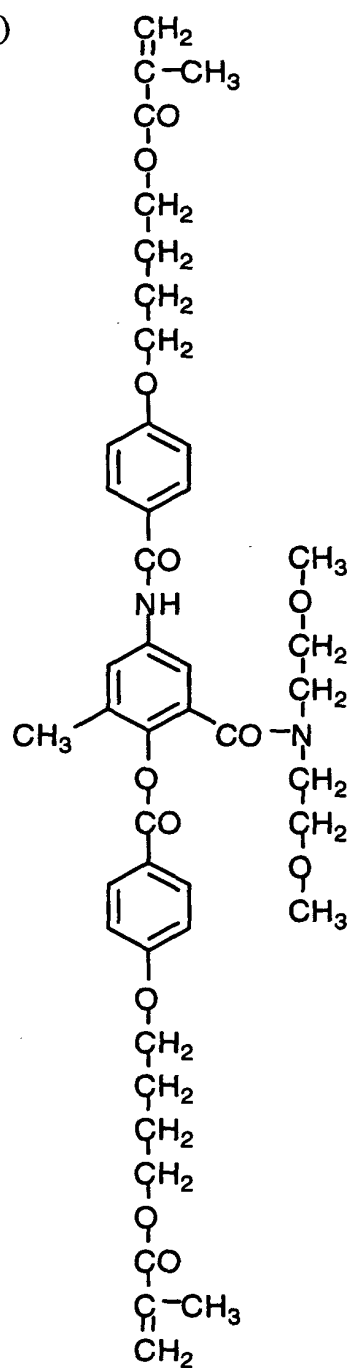


特 2 0 0 0 - 2 0 5 7 0 9

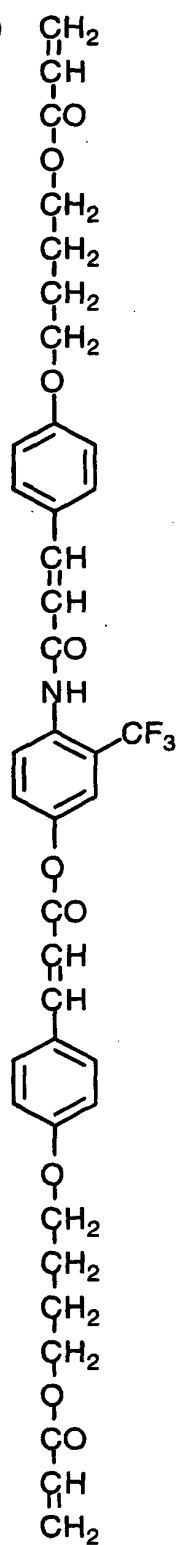
【 0 1 8 8 】

【化 113】

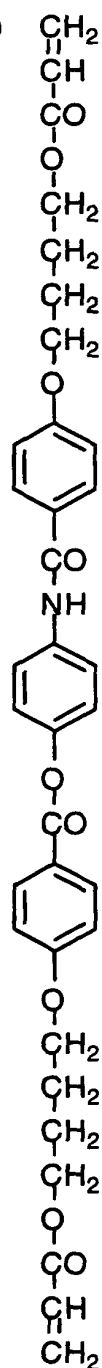
(N67)



(N68)

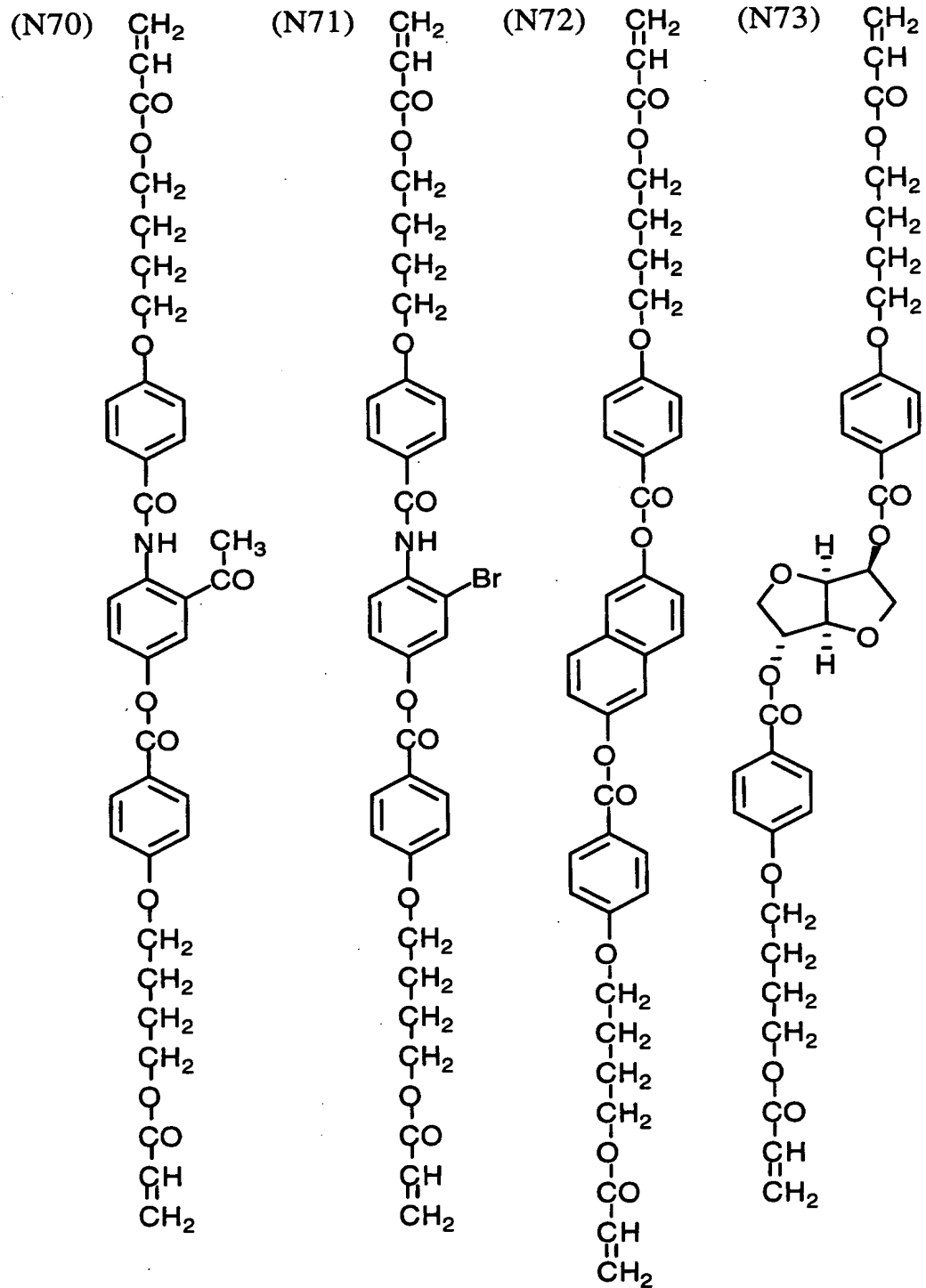


(N69)



【0189】

【化114】



【0190】



液晶組成物は、液晶性分子および液晶配向促進剤に加えて、必要に応じて溶媒、不斉炭素原子を含む化合物、あるいは重合性開始剤（後述）や他の添加剤（例えば、セルロースエステル）を含むことができる。

液晶組成物の溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N，N－ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2－ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0191】

〔光学異方性素子〕

光学異方性素子は、液晶組成物を配向膜の上に塗布し、液晶層を形成することにより作製できる。液晶組成物の塗布は、公知の方法（例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法、バーコーティング法）により実施できる。

液晶性分子は、配向状態を維持して固定することが好ましい。固定化は、液晶性分子に導入した重合性基（Q）の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 $\alpha$ －カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 $\alpha$ －炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp－アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60－105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許

4212970号明細書記載)が含まれる。

【0192】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%であることが好ましく、0.5乃至5質量%であることがさらに好ましい。

ディスコティック液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

照射エネルギーは、 $20\text{ mJ/cm}^2$  乃至  $50\text{ J/cm}^2$  であることが好ましく、 $100$ 乃至 $800\text{ mJ/cm}^2$  であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。

液晶層の厚さは、 $0.1$ 乃至 $50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1$ 乃至 $30\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $5$ 乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

液晶層中の液晶配向促進剤の塗布量は、 $0.005$ 乃至 $0.5\text{ g/m}^2$  であることが好ましく、 $0.01$ 乃至 $0.45\text{ g/m}^2$  であることがより好ましく、 $0.02$ 乃至 $0.4\text{ g/m}^2$  であることがさらに好ましく、 $0.03$ 乃至 $0.35\text{ g/m}^2$  であることが最も好ましい。

【0193】

[配向膜]

配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロッジェット法（LB膜）による有機化合物（例、 $\omega$ -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理は、ポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。

配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶性分子の配向（特に平均傾斜角）に応じて決定する。

液晶性分子を水平（平均傾斜角： $0$ 乃至 $50^\circ$ ）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させないポリマー（通常の配向膜用ポリマー）を用い

る。

液晶性分子を垂直（平均傾斜角： $50$ 乃至 $90^{\circ}$ ）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させるポリマーを用いる。配向膜の表面エネルギーを低下させるためには、ポリマーの側鎖に炭素原子数が $10$ 乃至 $100$ の炭化水素基を導入することが好ましい。

#### 【0194】

具体的なポリマーの種類については、様々な表示モードに対応する液晶性分子を用いた光学補償シートについての文献に記載がある。

配向膜の厚さは、 $0.01$ 乃至 $5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05$ 乃至 $1\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

なお、配向膜を用いて、光学異方性層の液晶性分子を配向させてから、液晶層を透明支持体上に転写してもよい。配向状態で固定された液晶性分子は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。

また、平均傾斜角が $5^{\circ}$ 未満の配向の場合は、ラビング処理をする必要はなく、配向膜も不要である。ただし、液晶性分子と透明支持体との密着性を改善する目的で、界面で液晶性分子と化学結合を形成する配向膜（特開平 $9-152509$ 号公報記載）を用いてもよい。密着性改善の目的で配向膜を使用する場合は、ラビング処理を実施しなくてもよい。

二種類の液晶層を透明支持体の同じ側に設ける場合、透明支持体上に形成した液晶層を、その上に設ける液晶層の配向膜として機能させることも可能である。

#### 【0195】

##### 〔透明支持体〕

光学異方性素子は、透明支持体を有していてもよい。透明支持体として、ガラス板またはポリマーフィルム、好ましくはポリマーフィルムが用いられる。支持体が透明であるとは、光透過率が $80\%$ 以上であることを意味する。

透明支持体として、一般には、光学等方性のポリマーフィルムが用いられている。光学等方性とは、具体的には、面内レターデーション（ $R_e$ ）が $10\text{nm}$ 未満であることが好ましく、 $5\text{nm}$ 未満であることがさらに好ましい。また、光学等方性透明支持体では、厚み方向のレターデーション（ $R_{th}$ ）も、 $10\text{nm}$ 未満

であることが好ましく、5 nm未満であることがさらに好ましい。透明支持体の面内レターデーション ( $R_e$ ) と厚み方向のレターデーション ( $R_{th}$ ) は、それぞれ下記式で定義される。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{th} = [ \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z ] \times d$$

式中、 $n_x$  および  $n_y$  は、透明支持体の面内屈折率であり、 $n_z$  は透明支持体の厚み方向の屈折率であり、そして  $d$  は透明支持体の厚さである。

#### 【0196】

透明支持体として光学異方性のポリマーフィルムが用いられる場合もある。そのような場合、透明支持体は、光学的一軸性または光学的二軸性を有することが好ましい。光学的一軸性支持体の場合、光学的に正（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも大）であっても負（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも小）であってもよい。光学的二軸性支持体の場合、前記式の屈折率  $n_x$ 、 $n_y$  および  $n_z$  は、全て異なる値 ( $n_x \neq n_y \neq n_z$ ) になる。

光学異方性透明支持体の面内レターデーション ( $R_e$ ) は、10乃至1000 nmであることが好ましく、15乃至300 nmであることがさらに好ましく、20乃至200 nmであることが最も好ましい。光学異方性透明支持体の厚み方向のレターデーション ( $R_{th}$ ) は、10乃至1000 nmであることが好ましく、15乃至300 nmであることがより好ましく、20乃至200 nmであることがさらに好ましい。

#### 【0197】

透明支持体を形成する材料は、光学等方性支持体とするか、光学異方性支持体とするかに応じて決定する。光学等方性支持体の場合は、一般にガラスまたはセルロースエステルが用いられる。光学異方性支持体の場合は、一般に合成ポリマー（例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂）が用いられる。ただし、欧州特許0911656A2号明細書に記載されている（1）レターデーション上昇剤の使用、（2）セルロースアセテートの酢化度の低下、あるいは（3）冷却溶解法によるフィルムの製造により、光学異方性の（レターデーションが高い）セ

ルロースエステルフィルムを製造することもできる。

ポリマーフィルムからなる透明支持体は、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。

【0198】

光学異方性透明支持体を得るためには、ポリマーフィルムに延伸処理を実施することが好ましい。

光学的一軸性支持体を製造する場合は、通常の一軸延伸処理または二軸延伸処理を実施すればよい。

光学的二軸性支持体を製造する場合は、アンバランス二軸延伸処理を実施することが好ましい。アンバランス二軸延伸では、ポリマーフィルムをある方向に一定倍率（例えば3乃至100%、好ましくは5乃至30%）延伸し、それと垂直な方向にそれ以上の倍率（例えば6乃至200%、好ましくは10乃至90%）延伸する。二方向の延伸処理は、同時に実施してもよい。

延伸方向（アンバランス二軸延伸では延伸倍率の高い方向）と延伸後のフィルムの面内の遅相軸とは、実質的に同じ方向になることが好ましい。延伸方向と遅相軸との角度は、10°未満であることが好ましく、5°未満であることがさらに好ましく、3°未満であることが最も好ましい。

【0199】

透明支持体の厚さは、10乃至500 $\mu$ mであることが好ましく、50乃至200 $\mu$ mであることがさらに好ましい。

透明支持体とその上に設けられる層（接着層、配向膜あるいは光学異方性層）との接着を改善するため、透明支持体に表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理、火炎処理）を実施してもよい。

透明支持体に紫外線吸収剤を添加してもよい。

透明支持体の上に、接着層（下塗り層）を設けてもよい。接着層については、特開平7-333433号公報に記載がある。接着層の厚さは、0.1乃至2 $\mu$ mであることが好ましく、0.2乃至1 $\mu$ mであることがさらに好ましい。

【0200】

〔液晶表示装置〕

光学異方性素子は、様々な表示モードの液晶セルの光学補償シートとして利用できる。液晶性分子を用いた光学補償シートは、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Supper Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned)、ECB (Electrically Controlled Birefringence) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) モードの液晶セルに対応するものが既に提案されている。本発明に従う光学異方性素子は、それらの光学補償シートとして利用可能である。

# 【0201】

## 【実施例】

### 【実施例1】

ガラス基板上に、ポリイミド配向膜 (LX-1400、日立化成デュポン社製) を形成して、ラビング処理した。

棒状液晶性分子 (N26) に、化合物 (27) を第1表に示す濃度となるように添加した。混合物をクロロホルムで約15重量%に希釈した。希釈液を配向膜の上に滴下して、第1表に示す回転速度でスピコートした。120℃のホットステージに乗せて、直ちに棒状液晶性分子の配向状態 (初期配向) を偏光顕微鏡で観察した。

棒状液晶性分子 (N26) のみでは、107~166℃の温度範囲でネマティック相を示す。

次に、混合物が等方性相となる温度 (iso点) を測定した。そして、混合物をiso点以上に加熱してから、120℃における棒状液晶性分子の配向状態 (加熱後配向) を偏光顕微鏡で観察した。

以上の結果を第1表に示す。

# 【0202】

## 【表1】

第1表

化合物 (27)	iso	回転速度 1000 rpm	回転速度 300 rpm
----------	-----	---------------	--------------

の濃度 (%)	点 (°C)	初期配向	加熱後配向	初期配向	加熱後配向
なし	164.9	デュアル	デュアル	—	—
0.023	164.9	デュアル	モノ	海島	モノ
0.047	165.0	デュアル*	モノ	モノ	モノ
0.17	164.7	モノ**	モノ**	—	—
0.49	164.2	モノ**	モノ**	—	—
0.98	163.5	モノ***	モノ***	—	—
4.96	163.5	モノ***	モノ***	—	—
11.2	163.4	モノ***	モノ***	—	—

(註)

—: 実施せず

デュアル: デュアルドメイン (海島状のリバースチルトドメイン) が発生し、空気界面側で傾斜して、厚み方向にハイブリッド配向している状態

モノ: リバースチルトドメインの発生が全く無く、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス (モノドメイン) 配向している状態

\*: 部分的にモノドメインに変化

\*\* : 濡性変化 (高温側で濡れの良化) が発生

\*\*\*: 丸状相分離 (直径20~300 $\mu$ mの円形等方性領域) の発生

【0203】

[実施例2]

棒状液晶性分子 (N26) に、化合物 (28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35) または (36) を、1重量%添加した。混合物をクロロホルムで約15重量%に希釈した。希釈液を実施例1で作製した配向膜の上に滴下して、1000rpmの回転速度でスピンコートした。120°Cで1分間加熱し、120°Cの状態では棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。

いずれの化合物を添加した場合においても、リバースチルトドメインが全く発

生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。

また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性の改善も認められた。

【0204】

〔比較例1〕

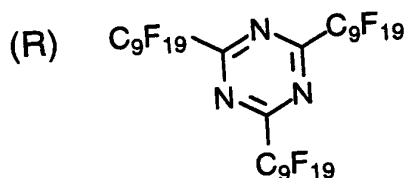
棒状液晶性分子（N26）に、下記の比較化合物（R）、（S）、（T）、（U）または（V）を、1重量%添加した。混合物をクロロホルムで約15重量%に希釈した。希釈液を実施例1で作製した配向膜の上に滴下して、1000rpmの回転速度でスピコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態では棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。

いずれの化合物を添加した場合においても、海島状のリバースチルトドメインが多数発生しており、配向促進効果が認められなかった。

また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性も劣化していた。

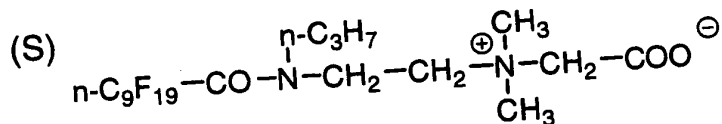
【0205】

〔化115〕



【0206】

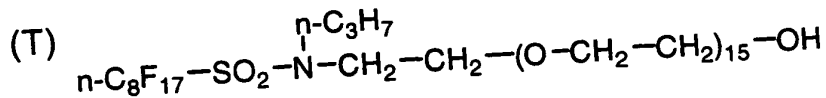
〔化116〕



【0207】

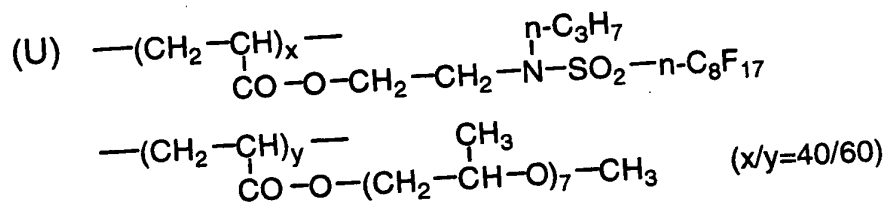


【化 117】



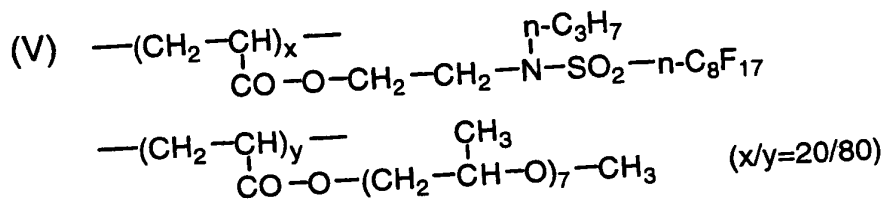
【0208】

【化 118】



【0209】

【化 119】



【0210】

【実施例 3】

実施例 1 において、化合物 (27) を添加しなかったサンプルについて、波長 546 nm におけるレターデーションをセナルモン法により測定したところ、274 nm であった。

棒状液晶性分子 (N26) に、化合物 (27) を、1 重量% 添加した。混合物をクロロホルムで約 15 重量% に希釈した。希釈液を実施例 1 で作製した配向膜の上に滴下して、1000 rpm の回転速度でスピコートした。120℃ で 1 分間加熱し、120℃ の状態で棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス (モノドメイン) に配向していた。波長

546 nmにおけるレターデーションを測定したところ、388 nmであった。  
また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性の改善も認められた。

別に、棒状液晶性分子（N26）に、化合物（45）を、1重量%添加した。  
混合物をクロロホルムで約15重量%に希釈した。希釈液を実施例1で作製した  
配向膜の上に滴下して、1000 rpmの回転速度でスピンコートした。120  
℃で1分間加熱し、120℃の状態では棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で  
観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面  
側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた  
。波長546 nmにおけるレターデーションを測定したところ、197 nmであ  
った。また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性の改善も認められた  
。

#### 【0211】

##### 【実施例4】

市販の非重合性液晶組成物（ZLI-1132、メルク社製）を実施例1で作  
製した配向膜の上に滴下して、2000 rpmの回転速度でスピンコートした。  
室温での配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、海島状のリバースチルトドメ  
イン）が多数発生し、空気界面側で傾斜して、厚み方向にハイブリッド配向して  
いた。

次に、非重合性液晶組成物に化合物（27）、（29）、（31）、（34）  
または（36）を1重量%添加した。混合物をを実施例1で作製した配向膜の上  
に滴下して、2000 rpmの回転速度でスピンコートした。室温での配向状態  
を偏光顕微鏡で観察した。

いずれの化合物を添加した場合においても、リバースチルトドメインが全く発  
生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノド  
メイン）に配向していた。また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性  
の改善も認められた。

#### 【0212】

##### 【実施例5】

棒状液晶性分子（N26）に、化合物（30）を0.2重量%、さらに重合開

始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を3重量%添加した。混合物をクロロホルムで約10重量%に希釈した。希釈液を実施例1で作製した配向膜の上に滴下して、2500rpmの回転速度でスピコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態で棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。

120℃のまま、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用い、 $300\text{ mJ/cm}^2$ の照射量で紫外線を照射し、棒状液晶性分子を重合させた。

作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた。結果を図1に示す。

図1のX軸は基板法線方向を0°とする光入射角度であり、Y軸は波長546nmで測定したレターデーション（nm）である。図1において、黒四角（■）は、回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に垂直な方向の測定値である。白丸（○）は、回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に平行な方向の測定値である。

図1に示される結果から明らかなように、作製した光学異方性素子では、光軸が、基板面内でラビング方向に平行である。これは、固定された液晶性分子がホモジニアス配向していることを示している。

【0213】

#### [実施例6]

棒状液晶性分子（N72）に、化合物（30）を0.2重量%、さらに重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を3重量%添加した。混合物をクロロホルムで約10重量%に希釈した。希釈液を実施例1で作製した配向膜の上に滴下して、2500rpmの回転速度でスピコートした。140℃で1分間加熱し、140℃の状態で棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。

なお、棒状液晶性分子（N72）のみでは、131～235℃の温度範囲でネマティック相を示す。

【0214】

140℃のまま、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用い、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の照射量で紫外線を照射し、棒状液晶性分子を重合させた。

作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた。結果を図2に示す。

図2のX軸は基板法線方向を $0^\circ$ とする光入射角度であり、Y軸は波長546 nmで測定したレターデーション (nm) である。図2において、黒四角 (■) は、回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に垂直な方向の測定値である。白丸 (○) は、回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に平行な方向の測定値である。

図2に示される結果から明らかなように、作製した光学異方性素子では、光軸が、基板面内でラビング方向に平行である。これは、固定された液晶性分子がホモニアス配向していることを示している。

【0215】

[比較例2]

棒状液晶性分子 (N26) に、重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギ一社製) を3重量%添加した。混合物をクロロホルムで約10重量%に希釈した。希釈液を実施例1で作製した配向膜の上に滴下して、1000 rpmの回転速度でスピコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態では棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが発生していた。

120℃のまま、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用い、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の照射量で紫外線を照射し、棒状液晶性分子を重合させた。

作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた。結果を図3に示す。

図3のX軸は基板法線方向を $0^\circ$ とする光入射角度であり、Y軸は波長546 nmで測定したレターデーション (nm) である。回転軸は、基板面内にあり、かつラビング方向に垂直であった。図3において、黒四角 (■) と白丸 (○) とは、それぞれ傾斜方向が異なるドメインごとの測定値である。

図 3 に示される結果から明らかなように、作製した光学異方性素子では、固定された液晶性分子がドメイン毎に傾斜方向が異なるハイブリッド配向をしている。

## 【 0 2 1 6 】

## 〔実施例 7〕

下記の液晶性組成物を加温して調製した。液晶性組成物を実施例 1 で作製した配向膜の上に滴下して、500 r p m の回転速度でスピコートした。130℃で1分間加熱し、130℃の状態で棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、均一にねじれ配向していた。

## 【 0 2 1 7 】

## 液晶性組成物組成

---

棒状液晶性分子 (N 7 3)	0. 3 2 重量部
棒状液晶性分子 (N 2 6)	5 0 重量部
棒状液晶性分子 (N 7 2)	5 0 重量部
化合物 (3 0)	0. 2 重量部
重合開始剤 (イルガキュア 9 0 7、チバガイギー社製)	3 重量部
クロロホルム	4 0 0 重量部

---

## 【 0 2 1 8 】

130℃のまま、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用い、 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の照射量で紫外線を照射し、棒状液晶性分子を重合させた。

作製した光学異方性素子の液晶層の厚さは5. 3  $\mu\text{m}$ であり、波長550 nmで測定したレターデーションは860 nmであった。また、液晶性分子の捻れ角は240度であった。

## 【 0 2 1 9 】

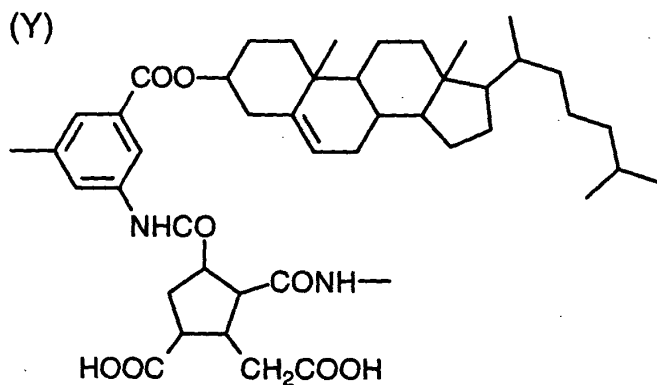
## 〔実施例 8〕

厚さ100 $\mu$ m、サイズ270mm $\times$ 100mmのトリアセチルセルロースフィルム（フジタック、富士写真フイルム（株）製）を透明支持体として用いた。

下記の繰り替えし単位（Y）からなるポリイミドを、N-メチル-2-ピロリドンおよび2-ブタノンの混合溶媒に溶解して5重量%溶液を調製した。得られた溶液を、バーコーターを用いて透明支持体の上に塗布した。塗布層を、80℃の温風で10分間乾燥し、表面をラビング処理して、配向膜を形成した。

【0220】

【化120】



【0221】

配向膜の上に、以下の組成の塗布液をエクストルージョン法により塗布し、130℃に加熱して、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。

【0222】

---

#### 液晶層塗布液

---

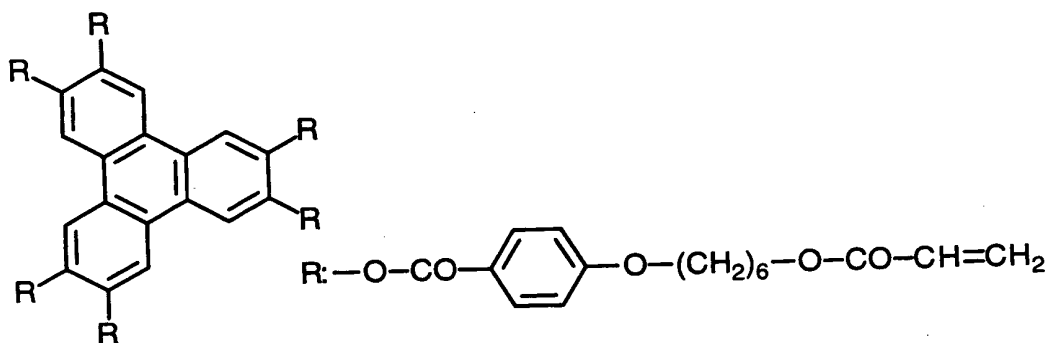
下記のディスコティック液晶性分子（Z）	100重量部
化合物（32）	5.0重量部
光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）	0.2重量部
2-ブタノン	185重量部

---

【0223】

【化121】

(Z)



【0224】

塗布層を130℃に加熱した状態で、4秒間紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。このようにして、光学異方性素子を作製した。

光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶性分子の平均傾斜角を求めたところ、89°であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、全ての分子が均一に配向（モノドメイン配向）しており、配向欠陥は全く認められなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例5で作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた結果を示すグラフである。

【図2】

実施例6で作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた結果を示すグラフである。

【図3】

比較例2で作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を

調べた結果を示すグラフである。

【符号の説明】

X 基板法線方向を $0^\circ$ とする光入射角度

Y 波長546nmで測定したレターデーション(nm)

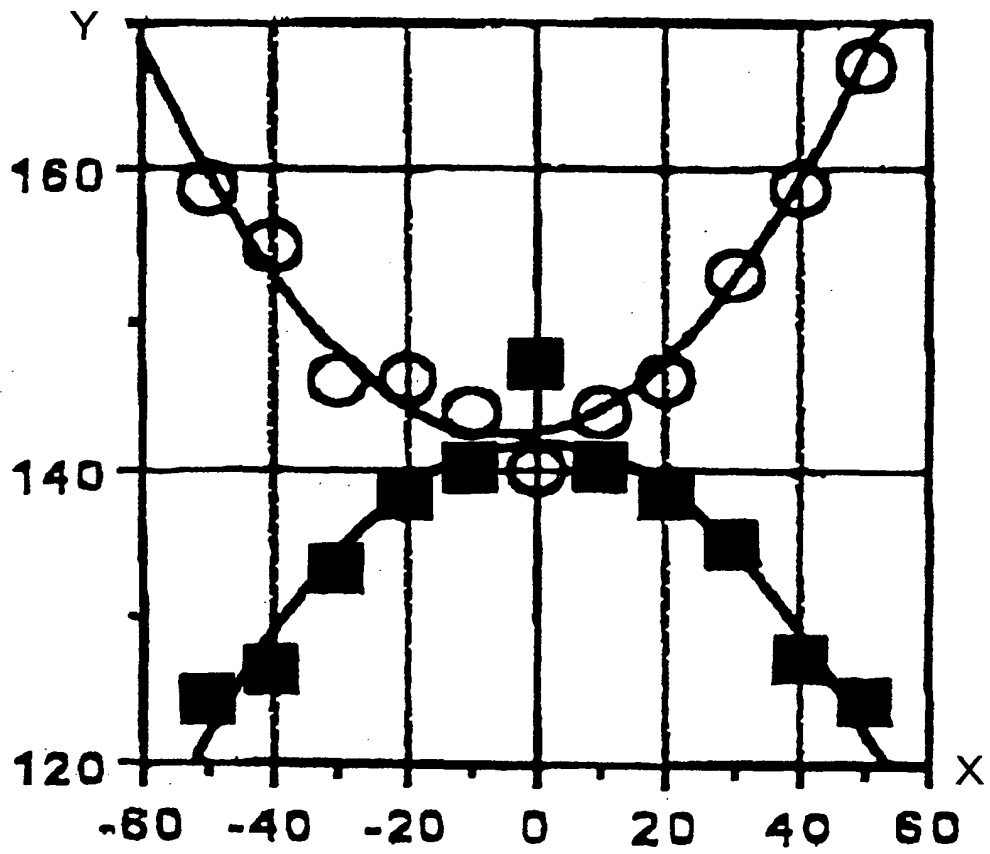
■ 回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に垂直な方向の測定値(図1および図2)または傾斜方向が異なるドメインごとの測定値(図3)

○ 回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に平行な方向の測定値(図1および図2)または傾斜方向が異なるドメインごとの測定値(図3)

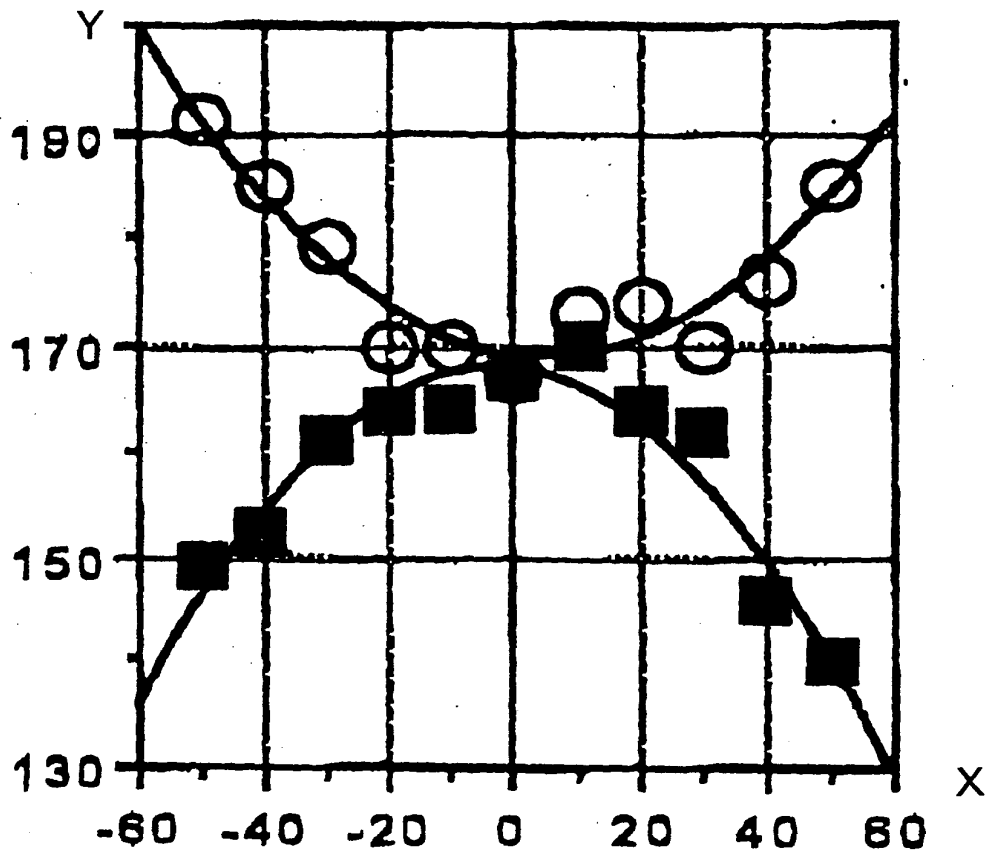


【書類名】 図面

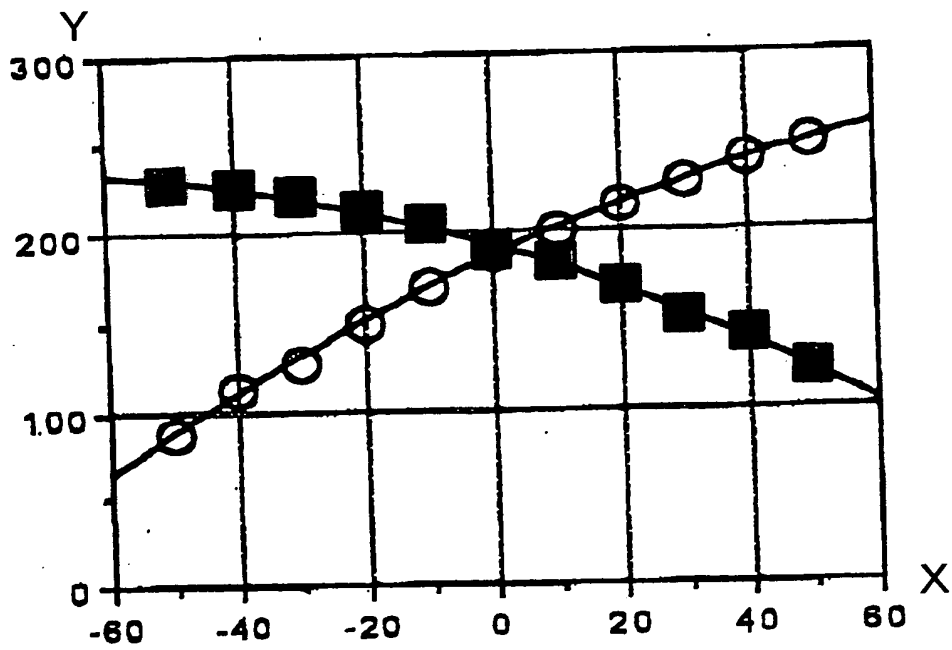
【図1】



【図2】



【図3】

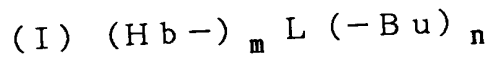


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配向膜が設けられていない側でも、液晶性分子を均一に配向させる。

【解決手段】 下記式 (I) で表される化合物を液晶配向促進剤として用いる。



式中、Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基または炭素原子数が6乃至40の脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基であり； $L^1$ は、単結合または二価の連結基であり；nは、2乃至12の整数であり；そして、B1は、少なくとも三つの環状構造を含む排除体積効果を有するn価の基である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社